

SÉRIE A, N° 752.

N° D'ORDRE :
1527.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jacques CARVALLO,

Agrégé de l'Université,

Ingénieur diplômé de l'École pratique d'Électricité industrielle.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONDUCTIBILITÉ
ÉLECTRIQUE DE QUELQUES LIQUIDES PURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

4 Xbre
Soutenues le **novembre 1913**, devant la Commission d'Examen.

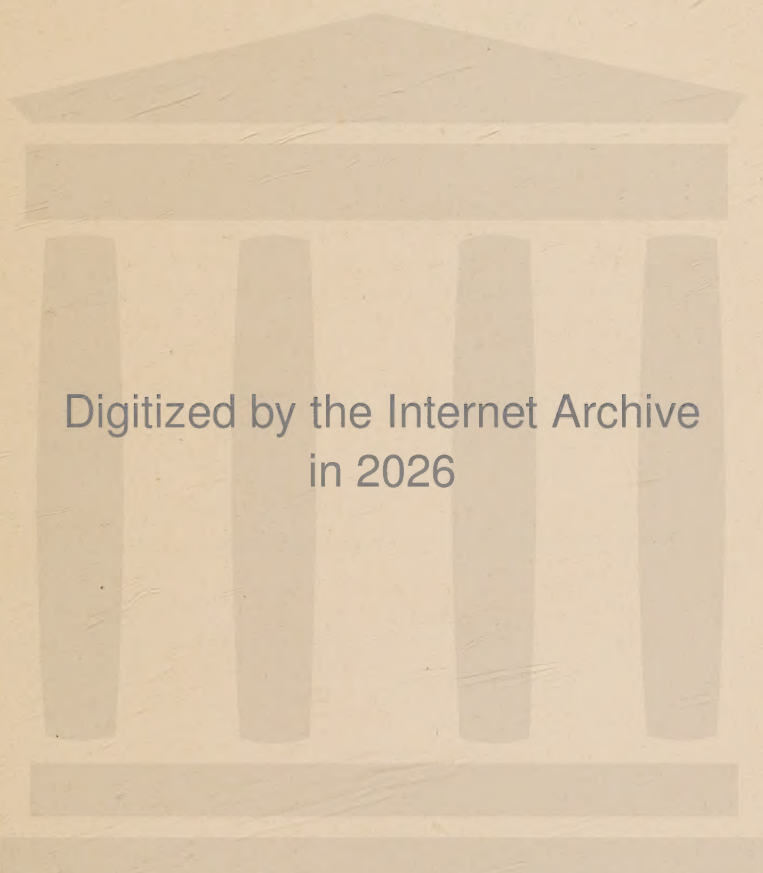
MM. BOUTY, *Président*
GUILLET, } *Examineurs*
URBAIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

11 X 14

SÉRIE A, N° 752.

N° D'ORDRE :
1527.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

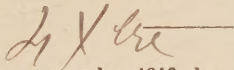
PAR

M. Jacques CARVALLO,

Agrégé de l'Université,
Ingénieur diplômé de l'École pratique d'Électricité industrielle.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONDUCTIBILITÉ
ÉLECTRIQUE DE QUELQUES LIQUIDES PURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le ~~novembre~~ 1913, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président*
GUILLET, } *Examineurs*
URBAIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CL. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	REMY FERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MES MAÎTRES

MONSIEUR E. BOUTY,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respectueuse affection.

MONSIEUR E. CARVALLO,

DIRECTEUR DES ÉTUDES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Hommage d'admiration et d'amour filial.

A

MONSIEUR J. SUDRIA,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SPÉCIALE DE MÉCANIQUE
ET D'ÉLECTRICITÉ.

AUX

ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE L'ÉCOLE SPÉCIALE DE MÉCANIQUE ET D'ÉLECTRICITÉ.

Hommage d'amitié et de dévouement.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

DE QUELQUES LIQUIDES PURS.

INTRODUCTION.

1. On sait, depuis les travaux de Faraday et de Hittorf, que seules, en dehors des métaux et des sels fondus, les solutions de certains corps dits *électrolytes* constituent des liquides bons conducteurs du courant électrique. Tous les liquides purs, même ceux qui possèdent à l'égard des électrolytes un pouvoir ionisant élevé, ont été pendant longtemps considérés comme des isolants, et la plupart des recherches précises sur leur conductibilité électrique concordent pour établir que cette grandeur est d'autant plus petite que la pureté est plus parfaite. Cette grandeur admet-elle zéro pour limite ? Nernst, Ostwald et

Arrhenius admettent que l'eau, le plus important et le plus étudié des liquides à pouvoir ionisant élevé, possède encore à l'état de pureté absolue une conductance spécifique voisine de 10^{-8} unité pratique. D'après eux, l'eau pure est partiellement dissociée, les molécules H_2O étant en équilibre avec des ions libres (H^+) et (OH^-). Faut-il adopter une conception analogue pour les autres liquides?

Les recherches nombreuses effectuées ces dernières années sur un grand nombre de solvants ont montré que ceux-ci forment une série continue allant depuis l'eau, l'anhydride sulfureux et l'ammoniac, dont les pouvoirs ionisants sont du même ordre de grandeur, jusqu'aux carbures d'hydrogène liquides qui, même très impurs, sont encore assez peu conducteurs pour constituer des isolants industriels. Il serait irrationnel de séparer l'étude des propriétés électrolytiques de l'eau de celle des autres liquides; on peut même espérer dissiper des obscurités encore trop nombreuses en rapprochant les uns des autres les faits trouvés dans des conditions analogues sur divers solvants. Les théories émises au sujet de l'eau pure sont-elles applicables aux autres liquides? A l'état de pureté absolue, ces liquides possèdent-ils une conductibilité propre; cette conductibilité, si elle existe, est-elle due à une dissociation électrolytique, comme l'admettent un grand nombre d'auteurs?

J'ai réussi, dans ce travail, à amener quelques liquides à un état de pureté qui n'avait pas été atteint jusqu'ici. Les échantillons ainsi obtenus ont présenté des conductances spécifiques notablement inférieures à celles qu'avaient mesurées mes prédécesseurs. Toutefois, les divers procédés de purification que j'ai mis en œuvre n'ont réduit à zéro la conductibilité d'aucun des liquides étudiés. Dans quelle mesure ce résidu de conductibilité est-il assignable au

liquide pur ? Telle est la question que je me suis proposé de résoudre.

2. Le point de départ de ces recherches a été l'observation suivante : de l'anhydride sulfureux liquide, préparé très soigneusement et distillé, enfermé dans un tube scellé et soumis à une différence de potentiel d'une centaine de volts, est parcouru par un courant qui diminue d'abord très rapidement, puis plus lentement et tend vers une limite.

Une première série de recherches a montré que cette diminution de courant doit être attribuée à un phénomène dont le siège est dans la masse du liquide et non à la surface des électrodes. Elle doit être rapprochée des phénomènes d'épuration électrique signalés par Warburg et étudiés, surtout sur des liquides à faible pouvoir ionisant, par Reich, Schweidler, Schröder et Jaffé.

L'étude des lois relatives à ce courant limite a retenu longtemps mon attention à cause de leur ressemblance avec certaines lois de la conductibilité des gaz ionisés. Au cours de cette étude, j'ai découvert un phénomène photoélectrique qui diffère essentiellement des phénomènes photoélectriques déjà connus.

L'impossibilité de trouver une explication simple de l'ensemble des phénomènes présentés par SO_2 et l'espoir d'en trouver des variantes m'ont conduit à étudier systématiquement l'action d'un courant prolongé sur un certain nombre d'autres liquides; je n'ai choisi, à part l'éther, que des liquides à pouvoir ionisant élevé : ammoniac liquéfié, acétone, alcool méthylique, alcool éthylique, acide cyanhydrique, acide iodhydrique liquéfié.

Les résultats de ces recherches me permettront de répondre, du moins en partie, aux importantes questions posées ci-dessus. Je fournirai d'une part un grand nombre

d'exemples de conductibilité anormale; d'autre part, je donnerai des arguments qui empêchent, dans la plupart des cas, de considérer les résidus de conductibilité comme des propriétés spécifiques des liquides purs.

3. Dans la rédaction de ce travail, je me suis écarté notablement de l'ordre chronologique, préférant rassembler tous les résultats que j'ai obtenus pour un même liquide à des époques souvent assez éloignées les unes des autres.

Un premier chapitre contient l'exposé historique des travaux que j'aurai besoin de citer, dans les chapitres suivants j'expose mes propres travaux que je partagerai en trois groupes pour la commodité de l'exposition :

Le premier, sur lequel a porté la plus grosse part de mes efforts, concerne les propriétés extrêmement curieuses de l'anhydride sulfureux liquéfié.

Le second se rapporte à l'éther éthylique et à l'ammoniac liquéfié.

Enfin, le dernier est relatif à l'acétone, aux alcools éthylique et méthylique et aux acides cyanhydrique et iodhydrique.

4. Mes expériences ont été exécutées au Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à exprimer mon affectueuse reconnaissance à M. Bouty, membre de l'Institut, et à le remercier des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer dans le cours de mon travail. J'ai reçu, à plusieurs occasions, des conseils précieux de M. Darzens, professeur à l'École Polytechnique; je l'en remercie bien vivement. Je tiens enfin à exprimer ma gratitude à M. Décombe, sous-directeur du laboratoire, pour la libéralité avec laquelle il m'a laissé user des moyens d'action de son service et

j'adresse un cordial souvenir à tous mes camarades ainsi qu'au personnel du laboratoire, dont le commerce et souvent les conseils ont notablement facilité ma tâche (1).

CHAPITRE I.

Historique.

§. INTRODUCTION. — Les mesures relatives à la conductibilité des liquides purs peuvent se classer en deux catégories bien distinctes, suivant les méthodes qu'elles mettent en œuvre.

A. *Les mesures faites par la méthode de Kohlrausch* (pont de Wheatstone à courant alternatif) où le liquide étudié, traversé par un courant alternatif, ne change pas d'état électrochimique et qui saisissent, pour ainsi dire, le liquide dans l'état où l'ont placé les divers procédés de purification employés à sa préparation. Dans ce premier groupe se classe notamment la célèbre mesure de la conductibilité de l'eau pure faite par Kohlrausch (2). A cause de la sensibilité nécessairement assez faible du téléphone employé comme appareil de zéro, la méthode de Kohlrausch n'est guère applicable à des liquides dont la conductance spécifique est inférieure à 10^{-8} unité pratique. Pour cette raison, elle n'a servi généralement qu'à l'étude de liquides à pouvoir ionisant élevé tels que l'eau, l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, etc., qui sont les seuls à posséder, à l'état de pureté courante, une conductibilité supérieure à cette limite.

(1) Ceux des récipients à électrodes que j'ai employés dans ce travail et que je n'ai pas construits moi-même, l'ont été par M. G. Berlemont, dont l'habileté et la complaisance sont trop connues pour qu'il soit encore besoin d'en faire l'éloge.

(2) KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER, *Wied. Ann.*, t. LIII, 1895, p. 209.

Enfin, les auteurs, qui ont appliqué cette méthode à l'étude des liquides purs, se sont contentés de purifier ceux-ci autant qu'ils le pouvaient par les procédés physico-chimiques ordinaires, et attribuent en général au liquide pur la conductibilité minima qu'il leur a été donné d'observer. Ils expliquent presque toujours ce résidu de conductibilité par une dissociation de ces liquides en ions, appliquant ainsi, sans précautions spéciales, l'hypothèse faite par Van't Hoff dans le cas de l'eau.

Ainsi opère systématiquement Walden, dans un important travail où il passe en revue la plupart des liquides organiques ⁽¹⁾ à pouvoirs ionisants élevés tels que l'acétone, les alcools, etc., et dans un travail relatif à l'anhydride sulfureux liquide ⁽²⁾ : La conductibilité minima, $9,5 \cdot 10^{-8}$ U. P. à 0° , qu'il a observée sur SO_2 proviendrait, d'après lui, d'une dissociation de SO_2 en ions $(\text{S}\overset{+}{\text{O}})^{\prime\prime}$ et $(\bar{\text{O}})^{\prime\prime}$.

M. Frenzel ⁽³⁾ explique de même la conductibilité minima observée par lui sur l'ammoniac liquide ($1,33 \cdot 10^{-7}$ U. P. à $-79^{\circ},3$).

Les conclusions de ces auteurs ne sont en somme que des hypothèses gratuites. On verra qu'elles sont infirmées dans plusieurs cas par mes expériences.

B. *Les mesures dans lesquelles un courant de sens constant traverse pendant un temps notable le liquide étudié.* Elles n'ont guère été employées que pour les liquides à faible pouvoir ionisant auxquels ne s'applique pas la première méthode : carbures d'hydrogène saturés, sulfure de carbone, éther, aniline, etc. Ce second procédé a mis en évidence des phénomènes compliqués et donné lieu à un grand nombre de travaux. J'exposerai en détail

(1) WALDEN, *Zeits. f. phys. Chim.*, t. XLVI, 1903, p. 129 à 160.

(2) WALDEN, *Zeits. f. phys. Chim.*, t. XXXIX, 1901, p. 593.

(3) FRENZEL, *Zeits. f. elect. Chem.*, t. VI, 1900, p. 477.

les résultats obtenus jusqu'ici dans cette voie parce que j'ai appliqué systématiquement cette méthode à des liquides à pouvoir ionisant élevé et que les résultats auxquels j'ai été conduit sont analogues à ceux qui avaient été trouvés sur les liquides à faible pouvoir ionisant.

Je partagerai cet historique en trois parties : la première résume des expériences dont les résultats confus et discordants font cependant entrevoir des lois assez générales ; la deuxième contient un essai d'explication et donne un fil conducteur utilisé dans le troisième groupe.

6. PREMIER GROUPE D'EXPÉRIENCES. — Le premier en 1883, H. Hertz ⁽¹⁾ a montré que la benzine pure du commerce possède une très faible conductibilité. Entre deux électrodes métalliques maintenues à une différence de potentiel constante, d'une centaine de volts, ce liquide était traversé par un courant d'intensité rapidement décroissant qui, après 24 heures, devenait inappréciable au galvanomètre employé. H. Hertz constata en même temps qu'il était possible de rendre au liquide, toujours sous tension, une conductibilité temporaire soit par une agitation mécanique, soit par l'addition de traces d'impuretés.

Peu de temps après, Quincke ⁽²⁾, puis J.-J. Thomson et Newall ⁽³⁾, Koller ⁽⁴⁾, Naccari ⁽⁵⁾, et enfin Schweid-

(1) H. HERTZ, *Ueber das Verhalten des Benzins als Isolator und Rückstandbilder* (Wied. Ann., t. XX, 1883, p. 279).

(2) QUINCKE, *Electrische Untersuchungen* (Wied. Ann., t. XXVIII, 1886, p. 529).

(3) J.-J. THOMSON et NEWALL, *On the rate at which Electricity leaks through liquids, which are bad conductors of electricity* (Proc. of the Roy. Soc., t. XLII, 1887, p. 410).

(4) KOLLER, *Ueber den Durchgang der Electricität durch schlechte Leiter* (Ber. der Wien. Ak. der Wiss., t. 98, II_a, 1889, p. 201).

(5) NACCARI, *Resistenze e carica residua dei dielettrici liquidi* (Nuovo Cimento, t. II, 1900, p. 50).

ler⁽¹⁾ firent un assez grand nombre d'observations analogues. Ils ont toujours employé des liquides faiblement ionisants tels que l'éther éthylique, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, le toluène, le xylol, l'huile de vaseline, le pétrole et les essences de pétrole de pureté moyenne. C'étaient en général des produits commerciaux et les résultats, pour un même corps, furent très variables suivant les auteurs. On peut résumer de la façon suivante les faits généraux qui se dégagent de ces travaux :

1^o Le courant sous tension constante diminue et tend vers une limite; la vitesse de diminution est d'autant plus grande que la tension est plus élevée.

2^o Quand on supprime la tension, la conductibilité revient lentement au voisinage de sa valeur initiale.

3^o Lorsqu'on inverse la tension après avoir obtenu un courant limite, la conductibilité augmente, souvent d'une façon considérable, pour diminuer ensuite et tendre vers une nouvelle limite voisine de la première.

4^o Même après que le liquide a été soumis à une première tension pendant un temps assez long, un changement de la tension provoque toujours quelque variation de l'intensité du courant. Le plus souvent, c'est une diminution après chaque élévation de tension, une augmentation dans le cas contraire.

5^o Même quand un régime limite est atteint, la conductibilité ne suit pas en général la loi d'Ohm, ce qui empêche de caractériser ces liquides par une conductance spécifique. Pour un même liquide, les écarts par rapport à la loi d'Ohm se présentent d'ailleurs dans un sens ou dans l'autre suivant les auteurs.

7. DEUXIÈME GROUPE. — En 1895, indépendamment les

(1) SCHWEIDLER, *Ueber das Verhalten flüssiger dielectrika beim Durchgange eines electrischen Stromes* (Wied. Ann., t. IV, 1901, p. 307; t. V, 1901, p. 483).

uns des autres, Kohlrausch et Heydweiller ⁽¹⁾ d'une part, Warburg ⁽²⁾ d'autre part, appelèrent l'attention sur les phénomènes qui accompagnent le passage prolongé du courant continu à travers des liquides distillés soigneusement tels que l'eau, l'aniline, le xylol, l'alcool amylique, etc., et des solutions très diluées faites avec ces mêmes liquides. Warburg mit même en évidence le cheminement, sous l'action d'un courant, des électrolytes contenus dans une solution étendue, en suivant au moyen de sondes la distribution du potentiel le long d'une colonne liquide. Il conclut à la possibilité d'une épuration électrique complète d'un liquide souillé par de petites quantités de matières étrangères. Enfin un de ses élèves, Reich, tenta d'appliquer systématiquement les conceptions de Warburg, afin de mettre en évidence la conductibilité propre de divers liquides purs tels que l'acétone, l'aniline, le chloroforme, etc.

On comprend l'importance, à notre point de vue, de l'étude des solutions étendues puisque les liquides que nous tentons d'épurer par des voies physico-chimiques ne constituent jamais que des solutions plus ou moins étendues : la pureté absolue est une limite pratiquement inaccessible.

Les conceptions aujourd'hui familières de la théorie des ions nous conduisent, avec Warburg, aux réflexions suivantes qui domineront l'ensemble de mes recherches; elles rendent compte d'une partie des phénomènes observés et font concevoir à l'avance la diversité et la complexité des résultats obtenus par mes prédécesseurs et par moi-même.

(¹) KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER, *Ueber Reines Wassers* (Wied. Ann., t. LIII, 1894, p. 209); *Ueber Widerstand Aenderungen von Lösungen durch constante electrische Ströme* (Wied. Ann., t. LIV, 1895, p. 386).

(²) WARBURG, *Ueber electrische Leitung und Convection in schwach-leitenden verdünnten Lösungen* (Wied. Ann., t. LIV, 1895, p. 396).

Dans un conducteur électrolytique, les ions sont les convoyeurs du courant. Si le solvant n'a pas de conductibilité propre, ces ions appartiennent exclusivement au corps dissous, mais, dans le cas contraire, le courant est transporté à la fois par les ions des corps dissous et par ceux du solvant. Ceux-ci, dans les conditions ordinaires, peuvent être négligés devant ceux-là qui sont en beaucoup plus grand nombre, mais, dans ce qui suit, ils devront jouer un rôle fondamental.

Pour discuter l'effet possible d'un courant continu sur une solution étendue, je considérerai d'abord le cas d'un seul électrolyte dissous. Il est facile de voir que les effets doivent dépendre à la fois de l'électrolyte et des propriétés spécifiques du solvant.

Soit, en effet, un électrolyte dont les ions ne donnent lieu à aucune réaction secondaire sur les électrodes ou sur le solvant (tels seraient par exemple les ions Cu, Ag, H, etc.). A mesure que les ions se déposent sur les électrodes, la conductibilité du liquide diminue. Si le solvant n'a pas de conductibilité propre et se comporte comme l'air vis-à-vis des ions gazeux, le courant doit tendre régulièrement vers zéro; au contraire, si le solvant a une conductibilité propre, celle-ci doit nécessairement devenir prépondérante après une durée d'action assez longue du courant.

Les phénomènes sont moins simples dans le cas, plus fréquent, où les ions neutralisés sont capables de donner lieu à une réaction secondaire. Pour fixer les idées, prenons une solution étendue de SO^4H^2 dans l'eau, limitée par deux électrodes de platine et traversée par un courant. Les ions H se dirigent vers la cathode, les ions SO^4 vers l'anode, avec des vitesses uniformes proportionnelles à leurs mobilités; arrivant sur l'électrode négative, les ions H se dégagent à l'état d'hydrogène gazeux et cessent d'intervenir. Les ions SO^4 , au contraire, réagissant sur le solvant

à l'anode, régénèrent de l'acide sulfurique; de l'oxygène se dégage, et les ions de l'acide reconstitué participent de nouveau au passage du courant. S'il n'y avait pas d'autre phénomène concomitant, l'entretien du courant équivaldrait à une circulation continue d'hydrogène de l'anode à la cathode; la quantité d'hydrogène susceptible d'être ainsi transportée est illimitée, puisqu'il en existe une source pratiquement inépuisable dans la réaction secondaire positive. Les ions SO_4 , au contraire, sont en nombre limité, la teneur de la solution en acide sulfurique s'abaissera donc régulièrement au voisinage de la cathode, augmentera auprès de l'anode. Il ne peut en résulter qu'un accroissement de la résistance totale de la colonne; c'est ce que vérifie l'expérience.

Mais la concentration cessant d'être uniforme, les phénomènes de diffusion entrent en ligne; tendant à égaliser les concentrations, ils agissent en sens inverse du courant et l'on conçoit qu'il puisse s'établir un régime d'équilibre entre l'entraînement électrique de l'acide vers l'anode et son retour en arrière par diffusion.

8. Warburg a traité ce problème par le calcul : soit c_0 , exprimée en équivalents électrochimiques par centimètre cube, la concentration primitivement uniforme d'une colonne, de section droite égale à l'unité et de longueur l . Le courant établit des différences de concentration, mais on peut admettre que la concentration c est constante en tous les points d'une même section droite située à une distance x de la cathode. Si les concentrations c sont assez faibles, l'acide est entièrement dissocié. Soient U_1 et U_2 les mobilités des ions ($\frac{1}{2} \text{SO}_4$) et (H), la densité du courant à travers une section quelconque est

$$i = (U_1 + U_2) c H e,$$

H désignant le champ en un point où la concentration

est c , e la charge (95540 coulombs) d'un équivalent. La section considérée est traversée en une seconde par un nombre d'ions ($\frac{1}{2} \text{SO}^4$) mesuré par

$$U_1 c H = \frac{i}{e} \frac{U_1}{U_1 + U_2} = \frac{in}{e},$$

n désignant le nombre de transport de l'ion ($\frac{1}{2} \text{SO}^4$) dans SO^4H^2 . La diffusion d'autre part, en même temps qu'elle déplace l'acide sulfurique, fait circuler en sens contraire, à travers la même section, un nombre d'ions ($\frac{1}{2} \text{SO}^4$) mesuré par

$$D \frac{dc}{dx},$$

où D représente le coefficient de diffusion de l'acide sulfurique rapporté à l'équivalent-gramme.

Un régime constant sera possible si les deux phénomènes se compensent exactement, c'est-à-dire si l'on a

$$\frac{in}{e} - D \frac{dc}{dx} = 0,$$

d'où

$$c = \frac{inx}{eD} + B.$$

Pour déterminer B remarquons que la quantité totale d'acide sulfurique doit rester constante; on a donc

$$c_0 l = \int_0^l c dx = \frac{inl^2}{2eD} + Bl,$$

$$B = c_0 - \frac{nil}{2eD}.$$

En définitive, le régime final, s'il peut se produire, doit être caractérisé par la distribution de concentration

$$c = \left(c_0 - \frac{nil}{2eD} \right) + \frac{nix}{eD}.$$

Warburg a réalisé l'expérience correspondante à ce calcul : il connaissait c_0 , l , D et n ; il mesura le courant

de régime provoqué par une tension donnée et calcula le terme $\left(c_0 - \frac{in l}{x e D}\right)$ qui mesure la concentration au point d'abscisse $x = 0$; il obtint un nombre négatif. L'un des éléments du problème a donc dû être négligé dans un calcul dont le résultat se trouve absurde. Warburg crut pouvoir conclure que l'acide devait être transporté régulièrement vers l'anode et que le courant faisait ainsi disparaître dans une large région voisine de la cathode toute espèce de trace d'acide sulfurique : cette région serait donc complètement épurée électriquement.

La formule de Warburg contient certainement une part de vérité, mais elle doit être discutée plus complètement qu'elle ne l'a été par son auteur. Admettant toujours que la solution contient un seul électrolyte, deux hypothèses sont possibles : le solvant pur a une conductibilité propre ou il n'en a pas.

S'il a une conductibilité propre, comme l'admet Warburg, les calculs précédents ne sont plus rigoureux. En première approximation nous pouvons admettre, et cela sera d'autant plus exact que les concentrations seront plus élevées, que l'équation ci-dessus demeure applicable là où il reste encore de l'acide. L'acide chemine vers l'anode et il peut se former une zone de concentration nulle au voisinage de la cathode. Dans cette zone n'intervient plus que la conductibilité propre du solvant; celle-ci permet d'entretenir à la fois la décomposition de l'acide refoulé et son cheminement. L'épuration se fera d'autant mieux, la zone purifiée sera d'autant plus large, qu'on emploiera un courant plus intense, c'est-à-dire une différence de potentiel entre électrodes plus élevée, et que d'autre part la concentration initiale de la solution sera plus faible. Enfin, on conçoit la possibilité de réaliser des conditions telles que les propriétés spécifiques du solvant deviennent directement observables.

Supposons au contraire que le solvant n'ait pas de conductibilité propre; le régime final présentera un tout autre caractère : la formation d'une couche de concentration nulle, d'une part, ne saurait qu'annuler l'intensité et par suite le transport électrique : la diffusion, d'autre part, aurait pour effet immédiat de détruire cette couche isolante et de rétablir un léger courant. En définitive, le régime final résultera de l'équilibre entre ces deux actions, et si, en première approximation, on peut admettre que cet équilibre est caractérisé par ce fait que pour $x = 0$, $c = 0$, on trouve

$$c_0 - \frac{inl}{2eD} = 0 \quad \text{et} \quad i = \frac{2eDc_0}{nl};$$

le courant limite ne peut dépasser une valeur maxima, inversement proportionnelle à la distance des électrodes; il présentera donc le caractère bien connu des courants qui traversent les gaz ionisés : être indépendant de la tension, lorsque celle-ci atteint une valeur suffisante.

La présence des facteurs c_0 , n et D dans l'expression de i montre enfin que le régime final dépendra de la nature et de la quantité de l'impureté présente initialement dans le liquide.

Des conclusions analogues pourraient être obtenues si l'on supposait que les deux ions donnent lieu à des réactions secondaires; les produits résultant de chacune de ces réactions s'accumuleraient au voisinage de l'électrode correspondante, et c'est vers le milieu de la colonne que prendrait naissance la tranche de concentration nulle. Enfin il se peut que les produits des réactions secondaires soient à concentration égale plus conducteurs que le produit initial. La substitution progressive de ces produits au corps initial peut alors donner lieu, suivant les circonstances, à une diminution ou à une augmentation de courant : c'est par exemple le cas d'une solution

de SO^4K^2 étudiée par Warburg, dans laquelle le courant sous tension constante subit d'abord une augmentation, puis une diminution et dans laquelle il se forme, au voisinage des deux électrodes, des couches contenant respectivement de la potasse et de l'acide sulfurique séparées par une couche de concentration théoriquement nulle.

9. Ces considérations montrent l'intérêt que présente l'étude du régime limite dans les solutions étendues et donnent l'espoir de trouver ainsi des renseignements sur les propriétés spécifiques des solvants purs. Dans le cas d'un liquide qu'on a voulu préparer pur, les impuretés résiduelles étant de nature inconnue et vraisemblablement multiples, on obtiendra en général des effets complexes. D'autre part, le calcul précédent ne tient pas compte d'un facteur important signalé par Warburg lui-même : un conducteur hétérogène placé dans un champ électrique est soumis à des forces analogues à celles qui existent à l'intérieur d'un diélectrique hétérogène soumis à un champ électrique. Ces forces, appliquées à un milieu fluide, donnent naissance à des courants de convection dont il est impossible de connaître la distribution et l'effet sur la conductibilité électrique. Warburg, en effet, a démontré que l'unité de volume d'un conducteur hétérogène au voisinage d'un point où le champ est H , et la conductance spécifique γ , est soumise à une force dont la projection, suivant une direction quelconque, a pour valeur $X = -\frac{H^2}{4\pi\gamma} \frac{\partial\gamma}{\partial x}$. Cette force, dirigée dans le sens où γ décroît, tend à détruire les hétérogénéités et ajoute son effet à celui de la diffusion. Enfin, Warburg a décrit un grand nombre d'observations de courants de convection dans les liquides et réalisé des expériences où, par exemple, on observe un phénomène analogue à celui qu'on connaît, dans le cas des gaz, sous le nom de *vent électrique* ; une de ses expériences les

plus curieuses est la réalisation d'un tourniquet électrique dans l'aniline. J'ai moi-même, à plusieurs reprises, observé des phénomènes de convection extrêmement curieux, mais ils ne sont guère visibles qu'à des potentiels supérieurs à ceux, pourtant très grands, que j'ai employés dans mes mesures.

Sur les indications de Warburg, Reich a tenté systématiquement de purifier des liquides au moyen d'un courant continu : le liquide était placé dans un tube allongé, portant à ses deux extrémités des disques de platine et sur ses flancs un certain nombre de sondes, qui permettaient de suivre la variation de la conductibilité moyenne dans les diverses régions du liquide. Pour l'aniline, le chloroforme, le bromure d'éthyle, la conductibilité diminue notablement au voisinage de l'une des électrodes, augmente à l'autre. En outre, le récipient était disposé de manière à permettre de séparer la colonne en deux parties par du mercure. La partie purifiée, étudiée alors séparément, présentait une conductibilité sensiblement constante et, dans tous les cas, suivait très exactement la loi de Ohm.

Ayant ainsi fait disparaître les propriétés complexes des liquides dont il était parti, et retombant, tout au moins en apparence, sur les propriétés normales des conducteurs électrolytiques, Reich, d'accord avec Warburg, pense avoir éliminé entièrement les impuretés, causes des anomalies initiales. Il considère donc la conductibilité minima comme une propriété spécifique du solvant. Je montrerai dans la suite que cette hypothèse trop simpliste n'est en rien justifiée et que les arguments ci-dessus ne constituent pas un critérium de pureté absolue.

Pour l'acétone par exemple, la purification s'est effectuée au voisinage de l'anode, faisant passer la conductance spécifique du liquide, dans cette région, de la valeur

initiale

$$4,07 \cdot 10^{-8} \text{ U. P.}$$

à la valeur

$$0,98 \cdot 10^{-9} \text{ U. P.}$$

à la température ordinaire.

10. TROISIÈME GROUPE. — L'emploi de la méthode d'épuration électrique d'un liquide a été, ces dernières années, l'objet d'applications importantes : M. Jaffé opérant sur l'hexane, M. Schröder sur l'éther, sont arrivés à des résultats sur lesquels il y a lieu d'insister.

Étudiant les phénomènes d'ionisation, découverts par Curie, dont les diélectriques liquides sont le siège sous l'action des rayons X et du rayonnement des corps radioactifs, M. Jaffé⁽¹⁾ devait nécessairement observer la conductibilité spontanée de ces liquides et retrouver les phénomènes signalés dans le premier groupe. Ayant intérêt à diminuer autant que possible leur conductibilité propre pour étudier plus commodément les lois de l'ionisation accidentelle, il s'est attaché à purifier avec un soin tout particulier les corps auxquels il s'est adressé. Pour permettre l'observation de ces courants d'ionisation artificielle, la conductibilité propre du milieu où l'on opère doit être inférieure à 10^{-16} U. P. : les éthers de pétrole (en particulier l'hexane), le chlorure de carbone, le sulfure de carbone, purifiés par de nombreuses distillations, se sont bien prêtés à ce travail sans qu'il fût nécessaire de les distiller dans le vide. Ainsi purifiés, ces corps donnent encore lieu à des phénomènes analogues à ceux que j'ai déjà décrits. Un courant électrique pro-

(¹) G. JAFFÉ, *Ueber die Ionisation flüssiger dielectrika durch Radiumstrahlen* (Wied. Ann., t. XXV, 1908, p. 257); *Die Elektrische Leitfähigkeit des reinen Hexans* (Wied. Ann., t. XXVIII, 1909, p. 326); *Ueber einen Fall von elektrolytischen Sättigungstrome* (Wied. Ann., t. XXXVI, 1911, p. 25).

longé les épure notablement, mais, à l'inverse des résultats déjà cités, le courant limite est proportionnel à la tension qui le produit. Enfin, sous tension constante, le courant est inversement proportionnel à la distance des électrodes. La conductibilité résiduelle est régie par la loi d'Ohm, mais elle ne peut pas être attribuée au liquide pur. Elle varie en effet pour un même liquide d'un échantillon à l'autre, et pour un même échantillon avec le sens du courant.

Un échantillon de CCl_4 , par exemple, caractérisé dans un premier sens du courant par une conductance spécifique limite égale à $1,45.10^{-16}$ U.P., présenta dans le sens inverse une conductibilité 13 fois plus faible. Enfin, M. Van der Bijl ⁽¹⁾, se livrant à des recherches analogues à celles de M. Jaffé, obtint un échantillon de ce même corps pour lequel le régime limite, soumis encore à la loi d'Ohm, était caractérisé par une conductance spécifique égale à

$$4,3.10^{-18} \text{ U. P.}$$

Au point de vue qui nous occupe, les plus remarquables des résultats obtenus par M. Jaffé sont ceux qui se rapportent à la conductibilité de l'hexane pur. Augmentant encore les soins apportés à la préparation de ce liquide, il vit sa conductibilité résiduelle diminuer encore notablement.

La purification électrique produit toujours un effet notable; elle fait tomber le courant au moins au $\frac{1}{8}$ de sa valeur initiale après un intervalle de temps variant d'une demi-heure à 12 heures suivant les échantillons, mais le régime limite présente un caractère tout différent des précédents. Les variations lentes de courant qui suivaient chaque variation de la tension disparaissent et, pour des

(1) VAN DER BIJL, *Ann. d. Phys.*, t. XXXIX, 1912, p. 170.

champs compris entre 200 et 1000 volts : cm, le courant est rigoureusement indépendant de la tension. Cette conductibilité résiduelle, en un mot, présente exactement tous les caractères de la conductibilité spontanée des gaz.

La conductibilité résiduelle de l'hexane n'est plus que 12,6 fois celle de l'air placé dans les mêmes conditions : à cette seule différence près, toutes les lois sont les mêmes. Ce courant résiduel, comme celui qui traverse un gaz, est réduit aux deux tiers de sa valeur lorsqu'on entoure le récipient de mesure d'un épais manteau de plomb, de manière à intercepter les rayonnements radioactifs extérieurs. Le résidu est indépendant de la température, dépend essentiellement de la nature des parois et doit être attribué aux rayonnements très faibles émis par les matériaux qui constituent les vases employés. Le courant de saturation, dans les conditions moyennes où l'on a opéré, correspondrait entre plateaux distants de 1^{cm} à une densité de courant égale à

$$2,3 \cdot 10^{-17} \text{ amp : cm}^2.$$

Enfin, l'éther de pétrole se comporte de même et conduit à une valeur du courant de saturation très voisine de la précédente.

Il résulte donc des travaux de M. Jaffé que les liquides sur lesquels il a opéré se comportent comme le ferait un gaz très dense : purifiés avec soin, et soustraits à toute action extérieure, ils seraient parfaitement isolants. D'ailleurs il est impossible, sans avoir recours à la purification électrique, même en mettant en œuvre d'autres procédés de purification très énergiques, de les débarrasser d'un résidu de conductibilité électrolytique; enfin le passage d'un courant ne peut débarrasser ces liquides des dernières traces d'impuretés qu'ils contiennent que si celles-ci ne sont pas trop abondantes.

11. M. J. Schröder ⁽¹⁾, étudiant la conductibilité électrique de l'éther éthylique, pense, d'accord avec le professeur Mie ⁽²⁾, avoir obtenu ce liquide dans un état de pureté absolue. Il observe, dans ce liquide, un courant indépendant de la tension et l'explique par une dissociation électrolytique de l'éther lui-même. Je reproduirai ici assez complètement les résultats de cet auteur parce que j'ai moi-même trouvé sur l'anhydride sulfureux des résultats tout à fait semblables et surtout parce que j'ai été amené à reprendre l'étude de l'éther.

Le travail de M. Schröder comprend deux séries d'observations faites sur deux échantillons d'éther qui ont conduit à des résultats notablement différents. Dans les deux cas, l'éther fut observé, à l'abri de l'air, dans des tubes de verre scellés et munis d'électrodes de platine.

Premier échantillon. — Les électrodes sont constituées par des disques de platine et le récipient, après avoir été soigneusement purgé à la trompe à mercure, est rempli, par simple distillation, d'éther provenant d'un échantillon commercialement pur (Schering). Le liquide fut d'abord soumis à une tension de 1000 volts : la densité de courant partant de 559.10^{-10} amp : cm² diminue et tend, après 3 heures, vers la valeur 310.10^{-10} amp : cm², qu'elle conserve indéfiniment. Un fait paradoxal se produit alors quand on porte la tension de 1000 à 1440 volts : le courant primitivement égal à 515.10^{-11} amp : cm² augmenta en 28 heures jusqu'à 630.10^{-10} amp : cm² pour diminuer ensuite et tendre en 70 heures vers la valeur limite 294.10^{-10} . Cette limite, sous 1440 volts, est inférieure à la limite sous 1000 volts. Enfin, après qu'on eût maintenu

(¹) J. SCHRÖDER, *Das Verhalten des Aethyläthers beim durchgange eines electrischen Stromes* (Wied. Ann., t. XXIX, 1909, p. 125.)

(²) MIE, *Sättigungsstrom und Stromkurve einer schlecht leitenden Flüssigkeit* (Wied. Ann., t. XXVI, 1908, p. 597).

2500 volts entre les électrodes pendant 50 heures et rétabli les 1000 volts, le courant prit et conserva une valeur égale à 103.10^{-10} amp : cm², trois fois plus faible que la première limite atteinte sous la même tension.

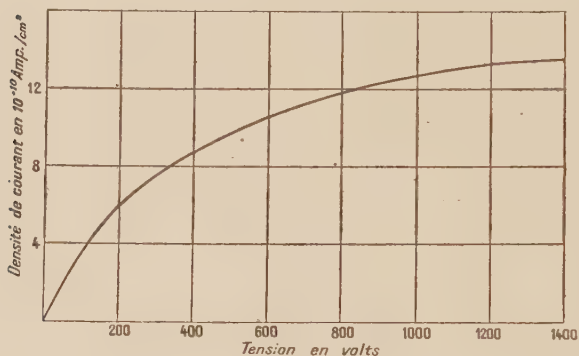
Deuxième échantillon. — L'augmentation de courant qui suit immédiatement la variation de tension de 1000 à 1440 volts dans l'expérience précédente, a suggéré à M. Schröder l'hypothèse d'un arrachement, sous l'action de la tension électrostatique, de matières occluses dans les électrodes. Afin d'éliminer cette action, il opère sur un deuxième récipient dans lequel les électrodes sont constituées par deux minces rubans de platine tendus parallèlement au moyen de gros fils de platine soudés dans les parois. Les électrodes étaient chauffées au rouge dans le vide au moyen d'un courant électrique avant l'introduction de l'éther et le remplissage fut effectué comme dans le premier cas, à cela près que la distillation dans le vide fut effectuée sur du sodium.

Les résultats furent les suivants :

Le liquide vierge soumis à 1440 volts laisse passer une densité de courant qui décroît constamment de 94.10^{-10} amp : cm² à $13,4.10^{-10}$ amp : cm² atteinte après 250 heures. Contrairement à ce qui s'est présenté dans la première série, l'action prolongée pendant plusieurs heures d'une tension de 2500 volts n'apporte pas de modification permanente à l'intensité limite sous 1440 volts. Se basant sur ce fait, M. Schröder admet l'efficacité du chauffage des électrodes et suppose que le régime limite représente une propriété spécifique de l'éther pur. Donnant alors à la différence de potentiel entre électrodes diverses valeurs, il obtint des densités de courants représentées en fonction de la tension par la courbe de la figure 1. Celle-ci est très semblable aux courbes qui représentent les courants d'ionisation dans les gaz et conduit M. Schröder

der à l'hypothèse d'une dissociation en ions de l'éther pur. La tension de 1440 volts est inversée, le courant évolue comme le représente la figure 2, mais, même après

Fig. 1.



un temps assez long, les phénomènes diffèrent notablement de ceux qui se sont présentés dans le premier sens.

En résumé, la conductance spécifique minima du premier échantillon est égale à

$$20,61 \cdot 10^{-13} \text{ U. P.}$$

Le deuxième échantillon conduit à un régime limite pour lequel la densité de courant maxima (saturation) est de

$$13,8 \cdot 10^{-10} \text{ amp} : \text{cm}^2$$

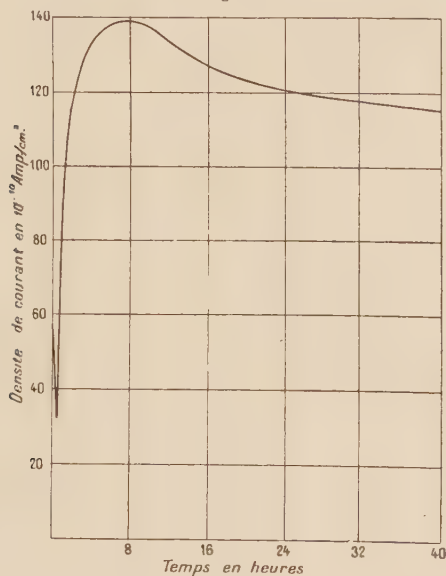
et la conductance spécifique pour un courant infiniment faible de

$$14,7 \cdot 10^{-13} \text{ U. P.}$$

On peut objecter à M. Schröder que l'efficacité du chauffage des électrodes n'est pas démontrée, étant donnée la différence profonde (distillation sur le sodium pour le second échantillon) que présentent les préparations des deux échantillons observés. Je montrerai plus loin que le

liquide que MM. Schröder et Mie considèrent comme absolument pur devait cependant contenir des impuretés.

Fig. 2.



Les travaux de M. Jaffé et de M. Schröder ont été publiés à une date où j'avais déjà fait mes premières observations relatives à l'anhydride sulfureux. La diversité de leurs résultats m'a amené à étendre le champ de mes propres recherches.

CHAPITRE II.

Épuration électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié.

(Expériences préliminaires.)

12. INTRODUCTION. — Les expériences exposées dans ce Chapitre ont eu pour but d'étudier le phénomène que j'ai cité dans l'Introduction : diminution progressive

du courant qui traverse un échantillon de SO^2 distillé soumis à une tension constante. Ces recherches ont servi de point de départ aux expériences exposées dans les Chapitres suivants et sont relatives à deux échantillons d'anhydride sulfureux observés chacun dans un appareil de forme particulière. Sur le premier échantillon, j'ai tenu à vérifier que le phénomène est essentiellement dû à un changement d'état de la masse même du liquide, et non de la surface des électrodes. Sur le deuxième, j'ai cherché à préciser les lois du régime limite auquel conduit le passage prolongé d'un courant continu.

On verra, dans le Chapitre suivant, que la conductibilité électrique de SO^2 liquide est extrêmement sensible à l'action de la lumière : tous les résultats contenus dans ce Chapitre se rapportent à des liquides soustraits à toute action de cet agent physique.

13. GÉNÉRALITÉS RELATIVES AUX MESURES ÉLECTRIQUES. — J'ai toujours employé des procédés de mesures électriques extrêmement simples et classiques pour la plupart, mais nécessitant la réalisation d'isollements très bons, étant donnés les potentiels élevés que j'ai dû employer. Les différentes parties des circuits que j'ai utilisés étaient toujours isolées à la paraffine.

J'ai eu à effectuer principalement deux sortes de mesures :

a. Mesurer le courant qui passe entre deux électrodes mises en communication avec les bornes d'une source de force électromotrice connue et constante.

b. Mesurer la résistance d'une colonne liquide traversée par un courant alternatif.

a. *Mesures en courant continu.* — Les sources de courant consistaient en batteries de petits accumulateurs. Pour les tensions inférieures à 1400 volts, j'ai utilisé

une batterie construite par M. Butaud, de forte capacité et assez bien isolée pour conserver une tension constante, même en service, pendant à peu près un mois, sans qu'il fût besoin de la recharger. Pour les tensions plus élevées, j'ai employé la batterie construite par M. Bouty il y a quelques années, et qui permet de monter jusqu'à 17 000 volts. La capacité des éléments qui la constituent est beaucoup plus faible que celle des éléments Butaud, et il était nécessaire de les recharger tous les jours. La force électromotrice de ces sources a été mesurée à chaque lecture, au moyen d'un voltmètre électrostatique Carpentier, lorsqu'il s'agissait de la batterie haute tension; de temps à autre, au moyen d'un voltmètre électromagnétique Carpentier de précision, lorsqu'il s'agissait de la batterie Butaud.

Les courants ont été mesurés en plaçant en série avec l'échantillon à observer l'un des deux systèmes galvanométriques suivants :

Un galvanomètre Hartmann et Braun qui donne, sur une échelle placée à 2^m de distance, une déviation de 1^{mm} pour un courant de $1,400.10^{-9}$ ampère; mis en série avec une boîte à décades, et shunté au moyen d'une seconde boîte à décades, il constituait un système de sensibilité variable à volonté.

Un électromètre à quadrants mettant en œuvre la méthode classique dite de *vitesse de déviation*; il s'agissait d'un électromètre type Malcèls construit par la maison Pellin. Cet appareil était à peu près apériodique et, son aiguille étant maintenue à 88 volts au moyen d'une batterie auxiliaire, son spot se déplaçait, sur une échelle placée à 1^m,50 du miroir, de 1^{mm} pour une différence de potentiel entre paires de quadrants égale à 0,015 volt. L'intensité se calculait par la formule

$$I = 1,81.10^{-12} \frac{N}{t} \text{ ampères,}$$

dans laquelle t désigne le temps que met le spot à parcourir N divisions de l'échelle ⁽¹⁾.

On verra que la plupart des liquides observés ne satisfont pas à la loi d'Ohm; il est donc impossible de parler de leur résistance électrique et de leur conductance spécifique. Pour cette raison, j'appellerai *résistance apparente* d'une colonne liquide à un moment donné le quotient de la différence de potentiel appliquée à ses deux extrémités par l'intensité du courant qui la traverse, et *conductance spécifique apparente*, la conductance spécifique d'un liquide satisfaisant à la loi d'Ohm, dont une colonne géométriquement identique à la colonne proposée serait à tension égale traversée par le même courant. Ces définitions faciliteront le langage et les comparaisons.

b. Mesures en courant alternatif. — Elles ont été effectuées, sans exception, par la méthode du pont de Wheatstone à courant alternatif, et employées, soit à étalonner les appareils de mesures, soit à définir l'état de certains échantillons avant de les soumettre au courant continu. Pendant presque toute la durée de ce travail, j'ai employé la forme que Kohlrausch a donnée à cette méthode (bobine d'induction et téléphone). Malheureusement, le procédé de Kohlrausch perd rapidement sa sensibilité quand on cherche à mesurer des résistances atteignant 10^5 à 10^6 ohms et j'ai été conduit, dans les dernières observations relatives à SO_2 , à remplacer le téléphone par un détecteur plus sensible. Le dispositif suivant m'a permis de mesurer des résistances atteignant 10^7 ohms.

Les côtés 1, 2, 3, 4 d'un pont de Wheatstone A, B, C, D, (*fig. 3*) contiennent :

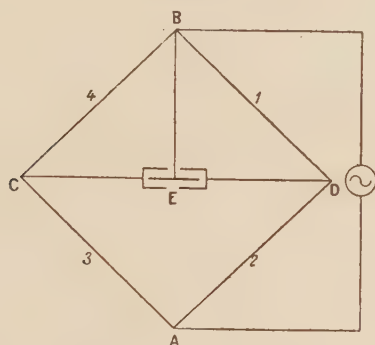
⁽¹⁾ L'étalonnage de cet appareil a été effectué par la méthode classique qu'il est inutile de reproduire ici. (Voir M^{me} CURIE, *Traité de Radioactivité*, 1912, p. 85.)

R_1 , résistance fixe étalonnée de l'ordre de 10^6 ohms à 10^7 ohms;

R_2 , résistance inconnue de l'ordre de 10^6 ohms à 10^7 ohms;

R_3 et R_4 , boîtes à décades permettant de réaliser des résistances connues comprises entre 0 et 11110 ohms.

Fig. 3.



Les sommets A et B sont réunis aux bornes d'un générateur à courant alternatif (je me suis servi du secteur urbain). B est réuni à l'aiguille d'un électromètre E à quadrants dont les deux paires de quadrants sont respectivement en communication avec les deux sommets D et C. Pourvu que les résistances à comparer soient petites devant la capacitance des deux condensateurs aiguille-quadrants, le fait que l'aiguille reste au zéro prouve l'égalité constante des potentiels des points C et D. Il suffit, dans ces conditions, de faire varier R_3 et R_4 jusqu'à ce que l'électromètre reste au zéro et d'appliquer la relation bien connue

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{R_3}{R_4}.$$

J'ai réalisé les résistances de comparaison R_1 au moyen

de traits de crayon tracés sur une plaque d'ébonite ⁽¹⁾, et je les ai étalonnées, par comparaison avec des étalons métalliques Carpentier, à l'aide d'un pont de Wheatstone à courant continu. Enfin, j'ai reconnu, par la comparaison de deux de ces résistances de graphite, que la méthode en courant alternatif, ainsi modifiée, conduit à $\frac{2}{100}$ près aux mêmes résultats que la méthode en courant continu lorsque les résistances à comparer sont de l'ordre de 10^7 ohms.

Chaque récipient à électrodes a été étalonné comme on le fait ordinairement pour les mesures de conductibilités électrolytiques. Soit R_0 la résistance comprise entre les deux électrodes d'un récipient lorsque celui-ci contient un liquide de conductance spécifique γ_0 connue. Je désignerai sous le nom de *constante* des électrodes A le produit

$$A = \gamma_0 R_0.$$

Si, alors, R est la résistance apparente d'un liquide quelconque limité par ces électrodes, sa conductance spécifique apparente est donnée par la relation

$$\gamma = \frac{A}{R};$$

je désignerai toujours, dans la suite, cette grandeur par la lettre γ .

J'ai mesuré la constante A de tous les récipients dont j'ai fait usage au moyen d'une solution de $KI \frac{N}{100}$ pro-

(¹) Ces étalons de graphite, déjà employés par divers auteurs, sont très faciles à construire. Il suffit de dépolir au papier émeri fin une plaque d'ébonite et d'y tracer en appuyant fortement un trait de crayon aux deux extrémités duquel on établit un contact en y appuyant au moyen d'une pince une feuille de clinquant. J'ai construit ainsi des résistances atteignant 100 mégohms. J'ai conservé de tels étalons pendant plus de 2 ans sans que leur résistance se modifiât sensiblement. Ces étalons sont bien plus commodes que les étalons à iodure de potassium dissous dans l'alcool amylique.

venant d'une même réserve. Le titre de cette solution, vérifié par dosage volumétrique, était exact à $\frac{1}{1000}$ près et j'ai adopté pour valeurs de γ_0 relatives à cette solution les nombres de Kohlrausch cités par Landolt.

14. GÉNÉRALITÉS RELATIVES A LA TECHNIQUE DE PRÉPARATION DES LIQUIDES PURS. — Tout naturellement, dès le début de ces recherches, je me suis préoccupé d'amener les liquides dans un état de pureté aussi grande que possible, avant de les soumettre à l'action du courant continu : la technique de ces purifications a constitué la principale difficulté expérimentale de ce travail. En dehors des procédés spéciaux à chacun des corps étudiés, j'ai suivi quelques règles générales que j'indiquerai une fois pour toutes.

Contrairement à ce qui se passait dans le cas des carbures saturés observés par M. Jaffé, les liquides auxquels je me suis adressé sont éminemment hygroscopiques : ils doivent être énergiquement déshydratés et manipulés à l'abri de l'air. Pour cette raison, l'observation de leur conductibilité a été faite systématiquement dans des tubes scellés en verre, à l'intérieur desquels le courant est amené au moyen d'électrodes de platine soudées dans les parois ⁽¹⁾.

Toutes les purifications ont été terminées par une série de distillations fractionnées dans le vide qui a nécessité pour chaque échantillon la construction d'un appareil spécial ; la forme de ces appareils a varié d'un corps à l'autre, et, pour un même corps, avec le degré d'avancement de mon travail. Afin d'alléger l'exposition, je décrirai dès maintenant le dernier des appareils que j'ai construits et qui m'a servi à préparer les deux derniers échantillons d'anhydride sulfureux. Je me contenterai en général,

(¹) J'ai fait de grands efforts pour réaliser des appareils métalliques à isolement de paraffine et à fermetures hermétiques. Mes efforts n'ont pas été couronnés de succès.

dans la suite, d'indiquer brièvement les différences qu'ont présentés les autres appareils avec cet appareil type.

On ajuste un récipient contenant un liquide déjà très propre au moyen d'un caoutchouc propre, à l'orifice A, muni d'un robinet o, de l'appareil représenté figure 4

Fig. 4.



préalablement vidé d'air. Dans cet appareil, je considérerai deux parties séparées par le robinet 5. Les deux parties sont entièrement en verre, la première porte des robinets o, ..., 5, la seconde des étranglements α , ..., η . L'appareil comprend dans son ensemble :

Une colonne desséchante B (billes de verre + P^2O^5);

Quatre ampoules à deux tubulures C, D, E, F;

Deux ampoules à une tubulure, D₁, E₁;

Cinq tubes à boules a, b, c, d, e;

Deux ampoules G et H destinées à enfermer finalement le produit pur;

Deux canalisations M et N munies de robinets 7 et 8 conduisant à la machine à faire le vide (pompe Gaede).

N porte une ampoule de Crookes Q qui sert à apprécier le degré de vide, et un tube R, contenant des fragments de

fusain, et destiné à achever le vide par refroidissement dans l'air liquide.

M communique avec la première tubulure d'une petite ampoule S dont l'autre tubulure porte en T un tube à anhydride phosphorique, un robinet et un orifice par lequel le gaz peut être évacué.

Par le jeu des robinets et de bains à températures appropriées, on fait cheminer le produit progressivement de A vers G et H. Une première distillation sert à remplir l'ampoule C et s'effectue ainsi :

L'ampoule fixée en A contient du SO^2 liquide : elle est abandonnée à la température ambiante; le tube à boules *a* plonge dans un mélange de glace et de sel faible; l'ampoule S plonge dans un mélange de glace et de sel fort (robinets 2, 3, 8, T, fermés; robinets 0, 1, 4, 7, 5 ouverts, la pompe fonctionne constamment). On recueille en S environ 2^{cm}³ de liquide, qui constituent la tête de la distillation, puis on ferme 1, 4, ouvre 2 et refroidit, dans un mélange de glace et de sel fort, l'ampoule C où se condense la partie moyenne. En fermant 2, on arrête la distillation assez à temps pour laisser dans la réserve et dans les boules de *a* des quantités notables de liquide qui constituent la queue de la distillation. On se débarrasse de la tête et de la queue de cette distillation en faisant communiquer T avec une trompe à eau.

Une deuxième distillation fractionnée calquée sur la précédente conduit le liquide dans l'ampoule D; fermant alors T et 7, puis ouvrant 8, on fait le vide à fond à la pompe de Gaede; après quoi, solidifiant dans l'air liquide le produit que contient D, on ouvre 4. Le produit est alors liquéfié, puis congelé dans le vide à plusieurs reprises et, en définitive, ramené à la température ordinaire après que 4 a été refermé.

Pendant cette succession de manœuvres, le vide est poussé continuellement par N en même temps qu'on

chauffe au bunsen toutes les parties de l'appareil situées au delà de 5 jusqu'à ce que ces chauffages n'influent plus sur le degré de vide qui correspond alors à des rayons cathodiques durs. Le vide est enfin terminé en plongeant R dans l'air liquide et l'étranglement η coupé au chalumeau; ouvrant 5 et refroidissant C et D₁, on condense un peu de liquide en D₁, qu'on sépare bientôt en coupant l'étranglement α au chalumeau; D₁ emporte ainsi la tête de cette distillation; la partie moyenne est ensuite conduite en E par refroidissement de ce tube, puis l'étranglement β est lui-même scellé de manière à laisser une queue en D et C. Enfin, deux nouvelles distillations fractionnées calquées sur la précédente conduisent le liquide dans les ampoules G et H qui sont scellées à la flamme en ξ et ζ .

La substitution, dans la seconde partie de l'appareil, des étranglements aux robinets, a l'avantage d'éviter, pendant les dernières distillations le contact de la graisse avec les vapeurs très actives des liquides étudiés. Enfin l'appareil était avant son emploi nettoyé de la façon suivante : les deux parties de l'appareil sont bâties, puis lavées séparément, ajustées l'une sur l'autre et fixées aux canalisations M et N; les robinets ne sont graissés (graisse au caoutchouc) qu'après nettoyage.

Les deux éléments sont lavés en y faisant circuler et séjourner longtemps les liquides suivants : $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Cr}^2\text{O}^3$, eau distillée, bisulfite de soude; eau distillée (grand nombre de fois), alcool et éther ⁽¹⁾.

Le nettoyage de la deuxième partie seule est poussé plus loin. A cet effet, on a eu soin, en construisant cette partie de l'appareil, de la rendre solidaire d'une ampoule L de volume supérieur à celui de tout le reste de l'appareil. On remplit cette ampoule d'éther bien propre et l'appareil

⁽¹⁾ Ces trois derniers liquides doivent être extrêmement propres. Je les ai toujours distillés moi-même, et conservés à l'abri des poussières.

reil est scellé provisoirement sous le vide; par distillation, on chasse presque tout l'éther de l'ampoule L. On l'y fait revenir ensuite par écoulement, et répète cette opération un grand nombre de fois, laissant chaque fois séjourner l'éther pendant des journées entières dans la région utile de l'appareil. Ces opérations ont pour but d'effectuer les derniers lavages avec de l'éther distillé directement dans le vase à nettoyer. On ramène enfin l'éther en L, on ouvre l'appareil, supprime l'ampoule L, après quoi l'appareil est mis en place après avoir été débarrassé des dernières traces d'éther à la trompe.

Enfin la propreté de cette partie essentielle de l'appareil est assurée par une manœuvre extrêmement efficace effectuée lors des dernières distillations du produit même qu'il sert à préparer. Lorsque l'appareil est réduit à la fraction comprise entre β et η , on exécute avec le liquide que contient l'ampoule E la manœuvre qui vient d'être décrite à propos de l'éther. On n'effectue en définitive le scellement de G et H qu'après que ceux-ci ont contenu pendant une huitaine de jours du liquide de plus en plus propre qu'on refoule par écoulement une dernière fois avant la distillation. Cette manœuvre, déjà employée autrefois par Kohlrausch dans sa célèbre mesure de la conductibilité de l'eau pure, est des plus efficaces, ainsi que le montrent les nombres suivants, qui se rapportent à quelques préparations effectuées dans ce travail.

Conductance spécifique (en U. P.) mesurée au pont de Wheatstone à la température ambiante.

Distillation.	SO ² (Échant. VI).	Ammoniac (Échant. I).	Acétone.	Alcool méthylique.
1 ^{re}	8,45.10 ⁻⁹	166.10 ⁻⁸	16.10 ⁻⁸	440.10 ⁻⁸
2 ^e	5,05	20	3	189
3 ^e	5,05	3	2	100
4 ^e	»	3	non mesurée	81
5 ^e	»	»	»	85

C.

3

Les premiers appareils que j'ai employés n'ont pas comporté de tubes à boules (*a, b, c, d, e*) : une distillation s'effectuait simplement de l'ampoule contenant le produit à distiller dans les ampoules destinées à recevoir la tête et la partie moyenne de la distillation. L'emploi des tubes à boules, qui ont pour effet de faire barboter les vapeurs du produit à distiller dans des fractions de plus en plus pures du liquide correspondant, comme cela se passe dans les colonnes à rectifier ordinaires, s'est imposé à moi lorsque j'ai fait des essais sur l'acide iodhydrique. Ces rectifications ⁽¹⁾, beaucoup plus efficaces que de simples distillations, permirent de réduire le nombre des opérations et la longueur des appareils; ce n'est, par exemple, qu'en employant des tubes à boules que je suis parvenu à séparer complètement l'iode de l'acide iodhydrique et l'anhydride sulfurique de l'anhydride sulfureux. Les formes de tubes à boules représentées en *a* et *b* sont plus efficaces que les formes *c, d, e*, mais elles se prêtent beaucoup moins bien à la circulation des liquides dans les appareils.

15. RAPPEL DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIQUIDE. — Je rappelle que l'anhydride sulfureux, à l'état liquide, possède des propriétés dissolvantes extrêmement énergiques semblables à celles de l'eau et de l'ammoniac liquide. Les propriétés, en tant que solvant, de SO_2 liquide ont été surtout étudiées par MM. Walden et Centnerszwer ⁽²⁾. SO_2 dissocie très fortement en ions un grand nombre de sels et donne

⁽¹⁾ Je dois rappeler que l'insuffisance des simples distillations fractionnées, employées par Guye et ses élèves, a déjà été reconnue dans la préparation de certains gaz très purs par M. Cardoso qui adopte, comme je l'ai fait, l'emploi des tubes à boules. (C. GUYE, *Arch. Sc. phys. et nat.*, 4^e série, t. XXVII, 1909. — CARDOSO, *Ibid.*, t. XXXIV, 1912.)

⁽²⁾ WALDEN et CENTNERSZWER, *Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel* (*Zeits. f. phys. Chem.*, t. XXXIX, 1901, p. 514).

naissance avec beaucoup d'entre eux, comme l'eau et l'ammoniac, à des composés d'addition cristallisables de constitution analogue à celle des hydrates. Walden et Centnerszwer ont, par exemple, démontré l'existence de composés correspondant aux formules $KI, 4 SO^2$ et $KI, 15 SO^2$ ⁽¹⁾. Des très nombreuses mesures de ces auteurs, il résulte qu'à concentrations égales les solutions salines dans l'eau et dans l'anhydride sulfureux ont des conductances spécifiques de même ordre, comme le montre l'exemple suivant :

Conductance spécifique moléculaire d'une solution :

de $KI \frac{N}{32}$ dans SO^2 liquide à 0° (Walden)..... 44 U. P.

de $KI \frac{N}{25,3}$ dans H^2O à 0° (Ostwald)..... 73,8 »

L'anhydride sulfureux le plus pur que Walden et Centnerszwer aient pu préparer possédait une conductance spécifique égale à

$$9,5 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 0^\circ.$$

Ce résultat a été obtenu par la méthode de Kohlrausch.

A ma connaissance, l'action d'un courant prolongé sur SO^2 assez pur n'a jamais été signalée.

PREMIER ÉCHANTILLON.

16. Action d'un courant continu sur SO^2 liquide.

— Deux électrodes de platine plongent dans de l'anhydride sulfureux liquide fraîchement distillé; on les soumet à une différence de potentiel constante assez grande pour que la polarisation des électrodes soit négligeable devant elle; le courant varie avec le temps. Deux exemples

⁽¹⁾ WALDEN et CENTNERSZWER, *Ueber Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen* (Zeits. f. phys. Chem., t. XLII, 1903, p. 432).

de ce fait sont représentés par les courbes 1 des deux figures 7 et 8 (on verra plus loin que les ordonnées de ces courbes sont proportionnelles au courant, à chaque instant).

Durée mise à part, l'allure de ce phénomène rappelle les phénomènes de polarisation d'électrodes; il m'a paru indispensable de rechercher s'il a, comme ceux-ci, son siège à la surface de séparation des électrodes et du liquide, ou s'il résulte, au contraire, d'un changement opéré dans la masse entière du liquide. Il était impossible, en effet, de nier à priori la formation, sur l'une des électrodes, d'une couche plus ou moins isolante jouant un rôle analogue à celui de la couche d'alumine dont se recouvre une électrode d'aluminium polarisée par l'oxygène : par exemple, la formation d'un dépôt de soufre consécutif d'une électrolyse de SO^2 . Les mesures suivantes prouvent qu'il s'agit bien d'une modification profonde du liquide qui transporte le courant.

Récipient de mesure, remplissage. — Un tube cylindrique de verre A (fig. 5) d'environ 1^{cm} de diamètre et 5^{cm} de long porte quatre fils de platine α , β , γ et δ qui servent d'électrodes; α et β servent à amener le courant, γ et δ constituent deux sondes; on se propose de mesurer les résistances apparentes X et x des colonnes $\alpha\beta$ et $\gamma\delta$. A est entièrement noyé dans de la paraffine P coulée dans un vase de verre; les fils qui communiquent aux électrodes sont conduits à l'extérieur de ce vase au moyen de quatre tubes de verre maintenus par le bouchon de liège C (¹). Les caractéristiques du remplissage sont les suivantes :

Préparation du SO^2 : action de SO^4H^2 pur commercial sur SO^3KH pur commercial.

(¹) Je n'ai pas mesuré la constante des électrodes de cet appareil. Il est en conséquence impossible de déduire des mesures qui suivent des valeurs absolues de la conductance spécifique apparente.

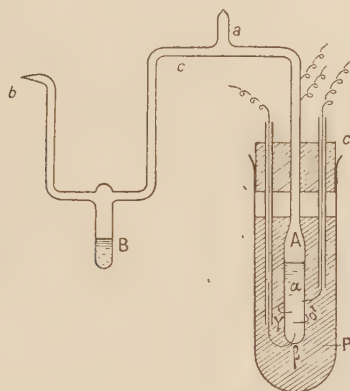
Séchage : une colonne de P_2O_5 de 50^{cm} de long et barboteur à SO_4H^2 pur concentré.

Appareil à distillation : pas de tube à boules, quatre distillations fractionnées successives.

Vide préliminaire effectué à la trompe à eau.

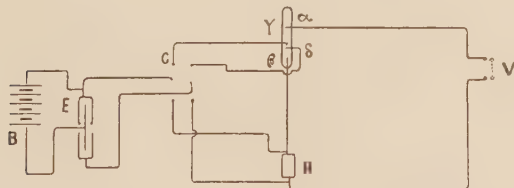
Les distillations ont été effectuées dans une salle éclairée par la lumière diffuse du jour.

Fig. 5.



Méthode de mesure et montage (fig. 6). — Un circuit fermé comprend, en série, une batterie d'accumulateurs

Fig. 6.



de force électromotrice V variable à volonté, la colonne liquide $\alpha\beta$ et une résistance à trait de crayon étalonnée R . Un électromètre à quadrants E mesure la différence de potentiel U_R qui existe entre les bornes de R et celle U_x

qui prend naissance entre les sondes γ et δ ; le commutateur bipolaire à deux directions C permet d'établir les connexions nécessaires à ces mesures et l'ensemble C, E, et pile de charge B de l'électromètre est entièrement isolé de manière à éviter les fuites qui auraient polarisé les sondes γ et δ . On calcule la différence de potentiel U_x qui existe réellement entre les deux extrémités de la colonne liquide comprise entre γ et δ , en retranchant de U'_x la différence de potentiel, très faible et toujours constante dans la durée d'une mesure, qui existe entre ces électrodes en l'absence de courant et qui provient d'une légère dissymétrie de ces électrodes.

La résistance apparente x de la colonne $\gamma\delta$ ne dépend d'aucun phénomène de contact et a pour valeur

$$x = \frac{RU_x}{U_R}.$$

Le courant I qui circule dans le circuit est

$$I = \frac{U_R}{R}.$$

Enfin la résistance apparente X de la colonne complète a pour valeur

$$X = \frac{V}{I} - R.$$

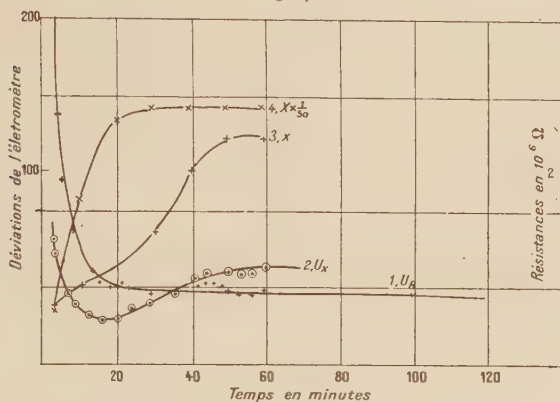
(La force électromotrice de polarisation des électrodes était de l'ordre de 1 volt et peut être négligée devant les valeurs toujours grandes données à V.)

Une expérience consiste à placer dans le circuit une force électromotrice V et à suivre les valeurs des résistances apparentes X et x en fonction du temps compté à partir de l'instant où le circuit est constitué.

17. Résultats. — Je ne citerai que deux séries dans lesquelles V a respectivement les valeurs 50 et 1040 volts,

obtenues chacune après avoir abandonné longtemps (au moins un jour) le liquide sans courant. Les résultats

Fig. 7.



sont représentés par les tableaux I et II et par les figures 7 et 8; les courbes 1 et 2 qui, dans chaque figure, repré-

TABLEAU I.

Époque.	U_R	U_x	I.	x .	X.	$\frac{x}{\bar{X}}$
m s	volts	volts	amp.	ohms	ohms	
2.30...	180	64	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$0,63 \cdot 10^6$	$27,8 \cdot 10^6$	0,022
10.....	61	29	0,57	0,84	85,9	0,0098
20.....	41	23	0,38	0,99	130	0,0076
30.....	39	31	0,37	1,40	132	0,010
40.....	39	45	0,37	2,04	132	0,015
50.....	39	52	0,37	2,36	132	0,018
60.....	39	52	0,37	2,36	132	0,018

Tension appliquée : 50 volts; $R = 1,77 \cdot 10^6 \Omega$.

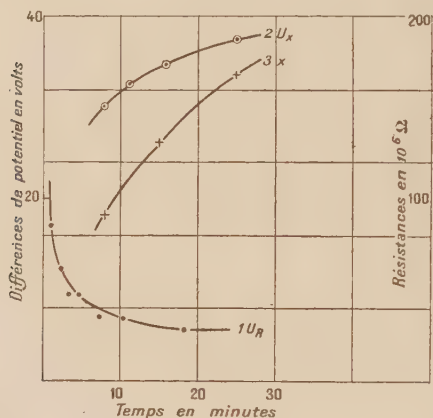
TABLEAU II.

Époque.	U_R	U_x	I.	x .	X.	$\frac{x}{\bar{X}}$
m	volts	volts	amp.	ohms	ohms	
8....	7,4	30	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$92 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	0,034
15....	5,9	34,2	0,26	131	3,8	0,034
25....	5	37,2	0,22	169	4,5	0,037

Tension appliquée : 1000 volts; $R = 22,7 \cdot 10^6 \Omega$.

sentent respectivement U_R et U_x en fonction du temps ont été tracées en utilisant les résultats bruts d'expérience et ont servi à déterminer par interpolation les nombres qui figurent dans les deux Tableaux aux colonnes U_R et U_x .

Fig. 8.



Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

a. Les deux courbes qui représentent U_R en fonction du temps représentent à un facteur près les variations du courant I : elles montrent la rapidité avec laquelle le courant diminue dans les premiers instants. Après une demi-heure environ, la diminution devient beaucoup plus lente, mais reste encore sensible. On verra plus loin qu'elle se poursuit encore pendant plusieurs jours; je n'ai porté ici mon attention que sur les débuts du phénomène.

b. L'augmentation de la résistance apparente X de la colonne liquide complète est accompagnée d'une augmentation de la résistance apparente x de la portion comprise entre les électrodes parasites. Sauf pendant les trente premières minutes de la première observation, les résistances x et X conservent un rapport sensiblement cons-

tant. La plus grosse part du phénomène a donc son siège dans la masse du liquide et non à la surface des électrodes.

Au début de l'expérience à basse tension, X croît plus vite que x , la modification du liquide s'effectue donc au début plus vite au voisinage des électrodes qu'au centre de la colonne liquide.

c. Les résistances apparentes x et X sont environ 150 fois plus grandes dans la deuxième expérience que dans la première et les courants I sont du même ordre de grandeur dans les deux séries : c'est là le premier des nombreux exemples de courant sensiblement indépendant de la tension que nous aurons l'occasion de rencontrer.

d. A aucun moment ne s'est manifesté le moindre dégagement gazeux sur les électrodes, mais l'électrode négative se ternit légèrement.

e. Ce phénomène semble bien se ranger dans la classe des phénomènes de transport et d'épuration électrique étudiés par Warburg. Je démontrerai plus loin l'exactitude de cette hypothèse ; pour cette raison et afin d'alléger le langage, je désignerai l'ensemble des manifestations ci-dessus sous le nom d'*épuration électrique*.

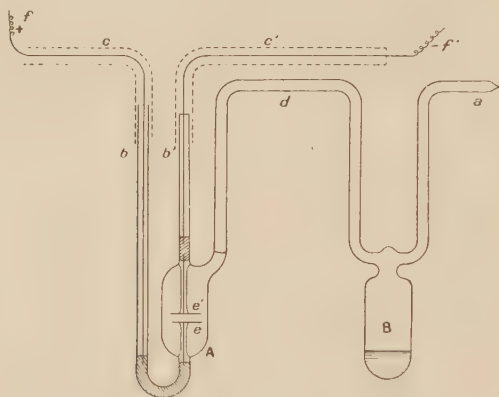
DEUXIÈME ÉCHANTILLON.

18. Sur cet échantillon, j'ai cherché à étudier les régimes limites auxquels conduit l'épuration électrique. Les mesures ont consisté simplement à observer, au moyen d'un galvanomètre, les variations du courant I qui traverse une colonne de SO_2 sous l'action d'une différence de potentiel V , en fonction du temps et de V . La résistance apparente X du récipient est calculée simplement par la formule

$$X = \frac{V}{I}.$$

Récipient de mesure, remplissage. — L'appareil d'observation (fig. 9) se compose d'un tube à électrodes A et d'un tube de réserve B réunis par un tube abducteur *d*. Les électrodes sont constituées par deux disques de platine parallèles *e* et *e'* de 15^{mm} de diamètre et

Fig. 9.



séparés par une distance de 4^{mm} environ. Les tiges de platine qui les portent sont enrobées dans deux petites cannes de verre et se terminent à l'extérieur de A dans le fond de deux tubes de verre *b* et *b'*, où se trouvent de petites quantités de mercure destinées à assurer les contacts. Ces tubes évitent les fuites électriques sur les parois extérieures du récipient A et permettent au besoin de le plonger dans le liquide d'un thermostat. Cette disposition m'a toujours conduit à des isolements suffisants tant que la différence de potentiel entre les électrodes ne dépassait pas 2000 volts; mais pour des tensions supérieures, j'ai dû ajouter deux tubes d'ébonite *c* et *c'* courbés à angle droit et ajustés sur les extrémités de *b* et *b'*. Le rôle de ces tubes consiste surtout en ce qu'ils maintiennent les parties nues des fils *f* et *f'* à environ 0^m,30 l'une de l'autre et évitent ainsi les fuites électriques que provoque

la conductibilité de l'air pour des distances plus faibles. Le récipient étant vide et muni de ces tubes d'ébonite, le courant de fuite était inférieur à 10^{-9} ampère pour 5000 volts, c'est-à-dire inférieur à la limite de sensibilité du galvanomètre utilisé.

La constante des électrodes de ce récipient avait pour valeur

$$A = 0,151 \text{ U. P.}$$

Les caractéristiques du remplissage sont les suivantes :

Préparation du SO^2 : extraction par distillation d'un siphon de SO^2 pur Pictet.

Séchage : une colonne de $\text{P}^2 \text{O}^5$ de 50^{cm} de long et barboteurs à $\text{SO}^4 \text{H}^2$ concentré pur.

Appareil de distillation : pas de tubes à boules, quatre distillations fractionnées successives.

Vide préliminaire : environ 1^{mm} de mercure.

Les distillations ont été effectuées dans une salle éclairée par la lumière diffuse du jour.

19. *Résultats.* — Je partagerai les résultats en trois groupes. Le premier se rapporte à la purification du liquide sous la tension de 2350 volts et à un essai d'étude du régime limite ainsi obtenu; le second étudie l'épuration sous diverses basses tensions; et le dernier, enfin, montre les lois de l'inversion du courant.

Pendant la durée de ces observations, le liquide a été transvasé de A dans B, puis redistillé dans A à plusieurs reprises. Je distinguerai ces divers distillats par leur numéro d'ordre.

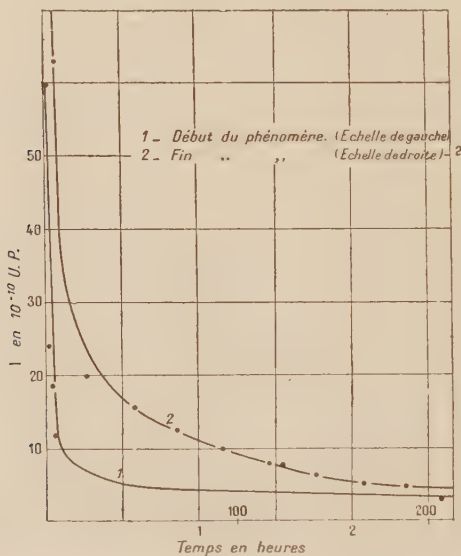
Premier groupe (1). — a. *Épuration sous 2350 volts.*

(1) Les résultats du premier groupe ont déjà été publiés. — J. CARVALLO, *Purification électrique et conductibilité électrique de SO^2 liquide* (C. R. Acad. Sc., 24 octobre 1910). — Les chiffres donnés dans cette Note se rapportent au deuxième distillat.

Courbe des courants instantanés (1^{er} et 2^e distillat). — On établit en permanence une différence de potentiel de 2350 volts entre les deux électrodes et l'on observe l'intensité I du courant en fonction du temps compté à partir de l'instant où le circuit est fermé. La conductance spécifique apparente γ , qui ne diffère du courant que par un facteur constant, prend les valeurs suivantes (fig. 10) :

Époque.....	0.	1 ^m .	2 ^m .	2 ^h 40 ^m .	6 ^h 45 ^m .	21 ^h .	47 ^h .
γ en 10^{-10} U. P...	57,8	23,5	18,3	3,3	2	0,7	0,6
Époque.....	69 ^h .	93 ^h .	117 ^h .	141 ^h .	167 ^h .	189 ^h .	237 ^h .
γ en 10^{-10} U. P.	0,49	0,38	0,31	0,24	0,20	0,18	0,18

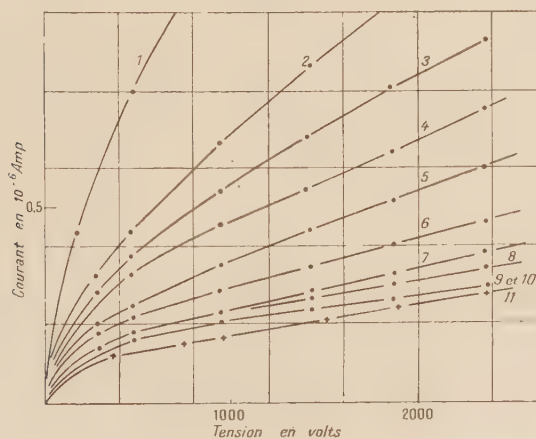
Fig. 10.



La diminution du courant est très rapide dans la première heure, devient ensuite relativement lente quoique nettement différente de zéro : une valeur fixe n'est sensiblement atteinte qu'après 200 heures ; celle-ci est 380 fois plus petite que la valeur initiale.

Durant cette période, la tension de 2350 volts fut interrompue à plusieurs reprises, pendant à peu près 30 minutes, et remplacée par diverses tensions inférieures : on nota les valeurs correspondantes de I (ces substitutions ne troublent pas sensiblement la diminution progressive du courant sous 2350 volts). Pour chaque valeur de V , I prend, dans ces conditions, une valeur bien déterminée; mais si l'on attendait plus longtemps, on verrait apparaître des variations lentes sur lesquelles je n'ai porté mon attention que plus tard; celles-ci ne sont sensibles que si les observations portent sur des durées de plusieurs heures. Je désignerai brièvement les courants mesurés ici sous le nom de *courants instantanés*, par opposition au nom de *courants limites*. Les courbes de la figure 11 représentent

Fig. 11.



les courants instantanés en fonction de V , à différentes époques (les résultats des mesures sont reproduits dans le Tableau III). Le courant n'est jamais proportionnel à V et, quand le temps augmente, les courbes s'abaissent vers l'axe des abscisses, en conservant la même allure; elles

tendent vers une limite représentée par la courbe 9 et 10; au delà de 500 volts, cette courbe se confond sensiblement avec une droite de faible coefficient angulaire.

TABLEAUX III (col. 1 à 10) ET III *bis* (col. 11).

Tension en volts.	Courant instantané à diverses époques en 10^{-6} ampère.										
	1. 6 ^h 45 ^m .	2. 21 ^h .	3. 47 ^h .	4. 69 ^h .	5. 93 ^h .	6. 117 ^h .	7. 141 ^h .	8. 167 ^h .	9. 189 ^h .	10. 237 ^h .	11. 236 ^h .
2350...	3,15	1,19	0,94	0,77	0,59	0,49	0,38	0,32	0,29	0,29	0,27
1880...	2,66	1,04	0,81	0,64	0,52	0,40	0,33	0,29	0,25	0,26	0,25
1410...	2,10	0,86	0,67	0,53	0,43	0,34	0,27	0,25	0,22	0,23	0,21
940...	1,54	0,67	0,53	0,45	0,35	0,28	0,22	0,22	0,20	0,21	0,17
752...	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0,15
470...	0,80	0,44	0,38	0,32	0,24	0,22	0,16	0,18	0,16	0,17	"
376...	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0,12
282...	"	0,33	0,29	0,20	0,17	"	0,13	"	"	"	"
188...	0,43	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Cette série d'observations a été répétée sur un deuxième distillat qui s'est comporté exactement de la même manière que le premier : le Tableau III *bis* et la courbe 11 représentent les courants instantanés 236 heures après la mise en circuit du récipient sous 2350 volts. Le régime stationnaire atteint à cette époque est très voisin du précédent.

Enfin, comme pour le premier échantillon, le passage du courant n'est accompagné d'aucun dégagement gazeux. Au début de l'expérience, la cathode s'est recouverte d'un léger dépôt brun dont l'intensité n'a pas paru augmenter sensiblement à la longue.

b. Accroissement spontané de la conductibilité en l'absence du courant. — Dès qu'on supprime la tension qui sert à créer le courant, la conductibilité subit une rapide augmentation qui disparaît progressivement après le rétablissement du champ. Cette augmentation croît

rapidement avec la durée pendant laquelle le liquide est abandonné à lui-même, mais je n'ai pas eu ici l'occasion de rechercher si la conductibilité reprend à la longue une valeur égale à celle du liquide initial; je reviendrai sur ce point au n° 31, 4°.

Je me contenterai, pour le moment, de citer une observation, relative à la première distillation, qui montre tout au moins le début du phénomène. Au moment où commence cette observation, le courant sous 2350 volts a atteint la valeur $I = 0,32 \cdot 10^{-6}$ ampère. La tension est supprimée à trois reprises différentes pendant des intervalles de temps de 1^m, 1^m30^s et 2^m, puis, après chaque interruption, on observe la variation du courant en fonction du temps; les résultats sont représentés par le Tableau IV.

TABLEAU IV.

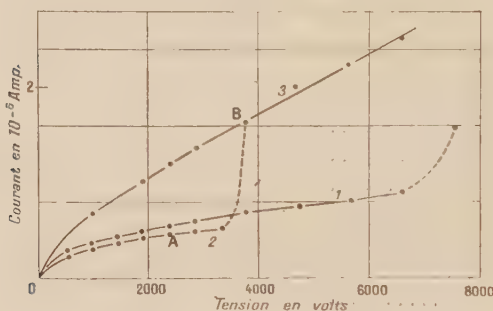
Époque (après le rétablissement du courant).	Courant (en 10^{-6} ampère) après une durée d'interruption de :		
	1 ^m .	1 ^m 30 ^s .	2 ^m .
0.15..... ^{m s}	0,387	0,447	0,516
0.30.....	0,330	0,358	0,387
0.45.....	0,323	0,337	0,355
1.....	0,320	0,330	0,343
1.30.....	0,320	0,326	0,335
2.....	"	0,323	0,331
3.....	"	0,322	0,327
4.....	"	"	0,326
5.....	"	"	0,324

c. *Phénomène disruptif aux tensions élevées.* — Ce phénomène apparaît quand on cherche à poursuivre la courbe des courants instantanés vers les tensions supérieures à la tension d'épuration; j'en citerai un exemple,

illustré par le Tableau V et la figure 12, qui fut observé sur le second distillat.

Après avoir tracé la courbe OA des courants instantanés pour des tensions inférieures à 2350 volts, on substitue à 2350 volts des tensions supérieures croissantes. Jusqu'à 3290 volts (colonne 2, courbe 2), la courbe OA se prolonge régulièrement; mais, lorsqu'on atteint 3760 volts, le courant s'accroît notablement en quelques minutes et se fixe à une valeur représentée par le point B du graphique. Si, à ce moment, on cherche à retracer la courbe des courants instantanés, on obtient la courbe 3 (colonne 3 du Tableau) située fortement au-dessus de la courbe 2 et qui a pu être prolongée sans nouvelle discontinuité jusqu'à 6580 volts. Si, après ce changement de régime, le liquide est abandonné à nouveau sous 2350 volts, le courant revient lentement, en 24 heures, à la valeur qu'il avait avant l'expérience.

Fig. 12.



Je désignerai ce phénomène sous le nom de *phénomène disruptif* à cause de son analogie avec le phénomène disruptif qui se rencontre dans la conductibilité des gaz, et la tension à laquelle il se produit sous le nom de *tension critique*.

J'ai eu maintes fois l'occasion d'observer cet effet, mais

la tension critique est assez irrégulière : la courbe 1 en donne, en effet, un autre exemple observé sur le même échantillon à l'époque 90 heures ; le changement de régime ne s'est produit que vers 7000 volts. Les courbes 2 et 3 avaient été observées à l'époque 284 heures.

TABLEAU V.

Tension en volts.	Courant en 10^{-6} ampère à diverses époques.		
	90 ^h .	284 ^h .	
		1.	2.
470.....	0,28	0,20	0,66
940.....	0,34	0,26	1,01
1410.....	0,40	0,34	1,19
1880.....	0,47	0,40	1,34
2350.....	0,54	0,43	1,51
2820.....	0,60	0,47	1,63
3290.....	"	0,51	1,89
3760.....	0,67	1,63	2,22
4700.....	0,75	"	2,49
5640.....	0,83	"	"
6580.....	0,91	"	"
7520.....	1,55	"	"

d. *Action de la température.* — Pendant toute la durée des observations précédentes, le tube à électrodes était placé sans précautions à l'air libre de la salle de travail. La température ambiante, comprise toujours entre 15° et 20°, ne variait jamais, dans la même journée, de plus de 2° à 3° et à aucun moment je n'ai reconnu d'action nette de ces variations lentes ; au contraire, une brusque variation de la température du récipient à électrodes produit sur la conductibilité limite un effet notable : elle provoque toujours, quel que soit son signe, un accroissement assez grand du courant (celui-ci variait, par exemple, environ du simple au double par le simple fait de chauffer le tube à la main ou de le refroidir dans un courant gazeux

de chlorure de méthyle). Cet accroissement du courant met ensuite à disparaître beaucoup plus longtemps que ne l'exigerait le retour à la température ambiante. Malheureusement l'effet est d'une grandeur trop irrégulière pour que j'aie pu en faire des observations systématiques.

20. *Deuxième groupe. — Épuration sous basses tensions.* — Ces observations ont été effectuées sur un troisième distillat : le tube vierge est d'abord soumis à une tension constante de 88 volts et l'on attend que le courant ait atteint une valeur indépendante du temps. On donne ensuite à la tension des accroissements successifs, attendant chaque fois qu'un régime s'établisse. En outre, pour chaque régime, on trace la courbe des courants instantanés. Le Tableau VI donne les valeurs du courant initial et du courant limite ainsi obtenus en fonction de la tension. Le Tableau VII donne les courants instantanés correspondant aux divers régimes du Tableau VI et ces résultats sont représentés graphiquement par la figure 13.

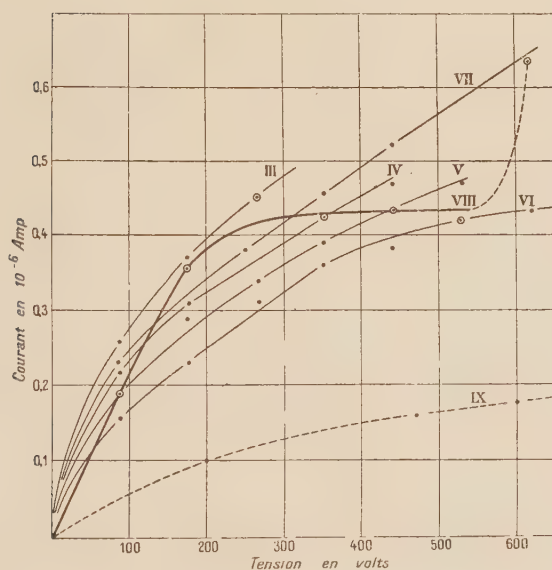
TABLEAU VI.

Numéros.	Tension en volts.	Courant en 10^{-6} ampère.		Durée de l'observation.
		initial.	limite.	
I.....	88	"	0,19	^j 4, 0
II.....	176	"	0,36	69
III.....	264	"	0,45	25
IV.....	352	0,50	0,42	40
V.....	440	0,46	0,43	24
VI.....	528	0,46	0,42	80
VII.....	616	0,43	0,63	24

TABLEAU VII.

Tension en volts.	Courant instantané (en 10^{-6} ampère) correspondant aux régimes sous				
	III. 264volts.	IV. 352volts.	V. 440volts.	VI. 528volts.	VII. 616volts.
88.....	0,26	0,22	0,19	0,16	0,23
176.....	0,37	0,31	0,28	0,23	0,30
264.....	0,45	0,38	0,34	0,31	0,38
352.....	"	0,42	0,39	0,36	0,46
440.....	"	0,47	0,43	0,38	0,52
528.....	"	"	0,47	0,42	0,59
616.....	"	"	"	0,43	0,63

Fig. 13.



La courbe VIII représente les courants limites en fonction de la tension ; les courbes III, IV, V et VI représentent les courants instantanés correspondant aux divers régimes.

Je retiendrai les faits suivants :

(a) le courant limite est indépendant de la tension entre 250 et 550 volts; dans cette région, tout accroissement de tension est suivi d'une période d'environ 24 heures dans laquelle le courant diminue continuellement;

(b) tous ces courants limites sont notablement supérieurs aux courants instantanés correspondant au régime limite obtenu sous 2350 volts pour les distillats précédents; afin de faciliter cette comparaison, j'ai reproduit sur la figure 13 (courbe IX), la courbe 9 qui représentait ces courants instantanés sur la figure 11;

(c) au delà de 550 volts, l'allure des phénomènes change complètement, la période d'établissement consécutive à l'augmentation du champ comporte une augmentation du courant qui se fixe à une valeur notablement plus élevée que les limites précédemment obtenues. Ce phénomène est très général et je l'ai observé sur plusieurs autres échantillons. Je le désignerai sous le nom de *phénomène disruptif* aux tensions moyennes. On verra au Chapitre IV (échantillon n° VII) comment sont disposés les courants limites lorsqu'on augmente la tension au delà de la valeur à laquelle je me suis arrêté dans l'observation actuelle. Enfin, il est utile de souligner le fait que les courants limites obtenus entre 250 et 550 volts ont une valeur voisine de celle du courant limite obtenu sous 2350 volts. La température a oscillé pendant ces observations entre 15° et 17°.

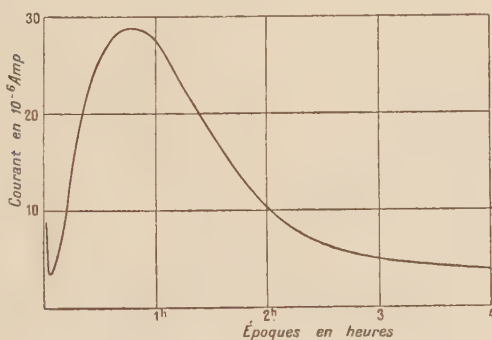
21. *Troisième groupe. — Inversion du courant.* — Pendant toutes les mesures du premier et du deuxième groupe, j'ai employé comme électrode positive toujours le même disque de platine; les mesures suivantes font directement suite à celles du deuxième groupe : la tension de 616 volts a été remplacée par 88 volts en sens contraire. Le Tableau VIII et la figure 14 représentent le

courant en fonction du temps à partir de l'instant où cette substitution fut effectuée. Partant d'une valeur voisine

TABLEAU VIII.

Époque.....	1 ^m 30 ^s .	2 ^m .	5 ^m .	8 ^m .	25 ^m .	37 ^m .	1 ^h 5 ^m .
Courant en 10^{-6} amp.	3,64	3,4	4,5	6,35	23,8	28,1	25,6.
Époque.....	2 ^h 10 ^m .	7 ^h .	1 ^j .	3 ^j .	5 ^j .	9 ^j .	
Courant en 10^{-6} amp.	8,45	1,16	0,66	0,32	0,23	0,24	

Fig. 14.



de 10 microampères, le courant décroît d'abord rapidement, passe par un minimum puis par un maximum, et tend enfin vers la limite $0,248 \cdot 10^{-6}$ ampère. Cette limite est légèrement plus élevée que celle qui correspondait à la même tension dans le premier sens. Après avoir subi, à la suite de cette mesure, une série de tensions comprises entre 100 et 1500 volts pendant une vingtaine de jours, le tube soumis à 2350 volts atteignit en trois jours un régime limite caractérisé par un courant égal à $1,20 \cdot 10^{-6}$ ampère à 12°. Une courbe des courants instantanés fut relevée à ce moment (Tableau IX, figure 15, courbe 1). Cette courbe est semblable aux courbes analogues obtenues dans le premier sens mais ses ordonnées sont environ quatre fois plus élevées que celles de la courbe des courants instantanés

(reproduite par la courbe 2, figure 15) qui fut obtenue dans les mêmes conditions en sens inverse.

Fig. 15.

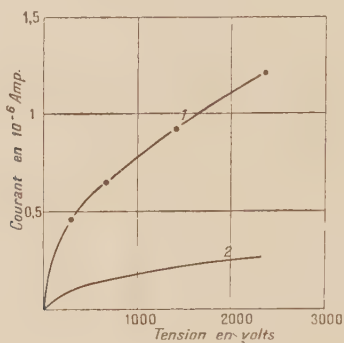


TABLEAU IX.

Tension.....	2350.	1786.	1410.	658.	282.
Courant en 10 ⁻⁶ ampère	1,20	1,05	0,925	0,65	0,46

22. *Conclusions.* — Bien qu'il soit impossible pour le moment d'interpréter le détail des phénomènes qui viennent d'être décrits, il est indispensable de faire quelques remarques :

1° Extrapolant au temps zéro les courbes qui donnent le courant sous tension constante en fonction du temps, on trouve :

Courant initial.

Premier distillat (sous 2350 volts)....	100.10 ⁻⁶ amp. (15° à 20°)
Troisième distillat (sous 88 volts)....	50.10 ⁻⁶ amp. »

ce qui correspond aux conductances spécifiques apparentes initiales suivantes :

Premier distillat (sous 2350 volts, champ moyen de 5900 volts : cm).....	0,6.10 ⁻⁸ (15° à 20°)
Troisième distillat (sous 88 volts, champ moyen de 200 volts : cm).....	8 .10 ⁻⁸ »

Enfin, un assez grand nombre d'observations faites au

moyen du pont de Kohlrausch sur divers distillats ont conduit à des conductibilités variant entre

5.10^{-8} et 15.10^{-8} U. P. (température ordinaire).

La comparaison de ces nombres à celui qui résulte de la mesure de Walden ($9,5.10^{-8}$, n° 15) montre que le liquide qui m'a servi de point de départ présentait un degré de pureté de même ordre que celui qui a été préparé par cet auteur. En outre, la conductance spécifique apparente initiale est plus faible à haute qu'à basse tension.

Sous l'influence du courant prolongé, le liquide devient beaucoup moins conducteur : les deux régimes limites très voisins obtenus sous 2350 volts pour les deux premiers distillats assignent à la conductance spécifique apparente la valeur

$$\gamma = 2,5.10^{-11} \text{ U. P. } (15^{\circ} \text{ à } 20^{\circ}),$$

pour un champ moyen de 5900 volts : cm.

La limite obtenue après inversion sur le troisième distillat conduit à

$$\gamma = 7,7.10^{-11} \text{ U. P. } (15^{\circ} \text{ à } 20^{\circ}),$$

pour le même champ.

2° La comparaison des résultats qui précèdent avec ceux qu'a obtenus M. Schröder sur l'éther montre qu'il s'agit exactement des mêmes phénomènes et on ne peut manquer, avec cet auteur, d'être frappé par l'analogie qu'ils présentent, sur certains points, avec les propriétés des gaz ionisés : sauf en ce qui concerne l'ordre de grandeur des courants obtenus et des tensions mises en jeu qui sont, dans les deux cas, très différents, la ressemblance est considérable : courant à peu près indépendant du champ aux tensions élevées, existence de phénomènes disruptifs, augmentation rapide de la conductibilité en l'absence du courant. Enfin, le fait que deux distillats

successifs conduisent à des régimes limites très voisins tendrait à faire penser qu'il s'agit là d'une propriété spécifique de l'acide pur. On verra dans les Chapitres suivants ce qu'il faut penser de cette analogie et de cette interprétation.

CHAPITRE III.

Action de la lumière sur la conductibilité électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié.

23. INTRODUCTION. — Pendant toute la durée des mesures précédentes, le récipient était placé dans une salle close éclairée seulement par une lampe à incandescence. Un nouvel échantillon (échantillon III) fut étudié pendant 4 jours dans les mêmes conditions que le précédent, mais j'éprouvai accidentellement le besoin de tenir ouverte, assez longtemps, la fenêtre de la salle. Le tube voisin de cette fenêtre se trouva alors exposé à la lumière du jour; de $4,7 \cdot 10^{-6}$ amp. qu'il était auparavant sous 264 volts, le courant s'éleva à la fin de la journée jusqu'à la valeur $30,7 \cdot 10^{-6}$ amp. Le lendemain matin, c'est-à-dire après environ 12 heures d'obscurité, il était retombé à la valeur $9 \cdot 10^{-6}$ amp. Mon attention s'est alors portée sur ce phénomène : je décrirai dans ce Chapitre les résultats auxquels m'a conduit cette étude.

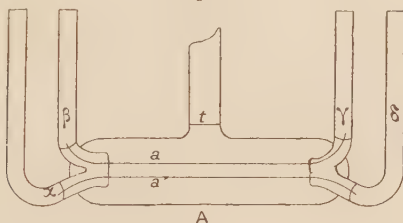
Les actions de la lumière que j'ai à décrire sont complexes. Pour faciliter l'intelligence de ce qui va suivre, j'anticiperai sur les expériences démonstratives que je détaillerai plus loin en énonçant une partie des conclusions auxquelles elles conduisent : L'action de la lumière sur la conductibilité électrique de SO_2 résulte en général de la superposition de deux actions inverses. L'une primordiale, assez lente, irréversible, s'exerce à l'encontre de la purification électrique, c'est-à-dire consiste en un accroissement de la conductibilité sous l'action

de l'éclairement (effet positif). L'autre, *secondaire*, ne peut s'exercer que si le liquide a été soumis pendant un temps assez long à l'action d'un courant continu et d'une source lumineuse, et son caractère est d'être brusque (ou très rapide), *réversible* et de sens tel qu'une illumination produit une diminution de conductibilité (effet négatif).

Parmi tous les liquides que j'ai étudiés dans ce travail, SO^2 est le seul à présenter semblable phénomène.

24. FORME DU RÉCIPIENT. REMPLISSAGE. — L'appareil de mesure est représenté par la figure 16. Il se compose d'un récipient de réserve B et d'un récipient à électrodes A; celui-ci a la forme d'un tube cylindrique horizontal de 2^{cm} de diamètre portant en son milieu la tubulure latérale *t*. Les électrodes sont constituées par deux rubans de platine *a* et *a'* parallèles à l'axe du tube

Fig. 16.



et tendues chacune par deux fils de platine, soudés dans le verre, qui se terminent au fond des godets α , β , γ et δ . Ces lames avaient 4^{cm} de long, 0^{cm},8 de large et étaient séparées par environ 0^{cm},4. Constante des électrodes : $A = 0,066$ U.P.

Ce récipient fut rempli à peu près comme le premier (voir n° 18); le produit initial étant encore extrait d'un siphon de SO^2 pur Pictet.

La conductance spécifique du liquide fraîchement distillé avait pour valeur

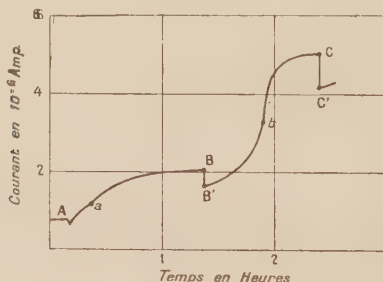
$$2.10^{-7} \text{ U. P. } (15^{\circ});$$

ce liquide était donc dans un état de pureté comparable à celui de l'échantillon II. Les observations qui vont suivre ont été effectuées avec le montage déjà décrit (n° 13).

25. SENSIBILITÉ PHOTOÉLECTRIQUE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX. — Les deux expériences typiques suivantes, extraites d'un très grand nombre d'autres observations, donnent une idée bien nette de la façon dont se manifeste l'action de la lumière sur la conductibilité électrique de SO^2 .

PREMIÈRE EXPÉRIENCE (lumière diffuse du jour). — *État du liquide avant l'expérience.* — Le liquide était soumis depuis plusieurs jours dans l'obscurité à une différence de potentiel de 264 volts; après avoir diminué

Fig. 17.



notablement, le courant ne variait plus que très lentement et avait pour valeur au début de l'expérience $0,75.10^{-6}$ ampère.

Source de lumière. — Pour éclairer le tube, on ouvre la fenêtre; le tube, placé à peu près à 1 m de la fenêtre, est

baigné par la lumière diffuse du jour. L'expérience a été faite au mois de juin par beau temps.

Résultats. — Le liquide est soumis à des alternatives de lumière et d'obscurité et l'on observe les variations du courant en fonction du temps (Tableau X, figure 17).

TABLEAU X.

Époque.	Courant en 10^{-6} ampère.	Conditions d'éclairement.
^m 0.....	0,75	Obscurité
10.....	0,75	
10.30 ^s	0,70	
11.....	0,74	Lumière
12.....	0,80	
23.....	1,21	
24.....	1,28	Obscurité
26.....	1,34	
33.....	1,67	
^h 42.....	1,82	Lumière
1.23.....	2,10	
1.24.....	1,67	
1.34.....	1,84	Obscurité
1.54.....	3,25	
1.55.....	3,72	
1.57.....	4,17	Lumière
2.11.....	5,04	
2.22.....	5,04	
2.26.....	4,17	

Les points A, B, C de la figure correspondent aux ouvertures de la fenêtre; les points *a*, *b* aux fermetures. Après la fin du dernier éclairement, le courant, dans l'obscurité, met environ 24 heures à revenir à sa valeur initiale $0,75 \cdot 10^{-6}$.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE (arc électrique). — *État du liquide avant l'expérience.* — Soumis depuis plusieurs jours dans l'obscurité à 440 volts, le liquide était tra-

TABLEAU XI.

Courant			Courant		
Époque.	en 10 ⁻⁶ amp.	Conditions d'éclairement.	Époque.	en 10 ⁻⁶ amp.	Conditions d'éclairement.
^m 0...	0,37	} Obscurité	^m 117...	24,9	} Obscurité
20...	0,37		121...	32,4	
21...	"		126...	32,5	
22...	0,52	} Lumière	134...	31,4	} Lumière
25...	1,41		135...	9,4	
31...	2,54		144...	10,1	
32...	4,31	} Obscurité	145...	37	} Obscurité
33...	5,32		149...	47	
38...	8,2		156...	46,3	} Obscurité
46...	9	} Obscurité	158...	"	
73...	8,9		160...	11,9	
74...	"	} Lumière	165...	12,5	} Lumière
75...	4,18		166...	"	
77...	4,08		167...	49,7	} Obscurité
82...	4,90	} Obscurité	174...	52	
84...	5,2		181...	51	
86...	15,5	} Lumière	182...	"	} Lumière
88...	18,5		183...	13,9	
101...	19,5		192...	13,9	} Obscurité
106...	"	} Lumière	196...	68,5	
107...	6,85		202...	65,8	
116...	8,1	} Obscurité	333...	34,1	} Obscurité
			48 ^b ...	0,67	

26. Des nombres précédents nous tirons les conclusions suivantes :

1^o *Effet négatif.* — Chaque allumage provoque une brusque diminution de courant; chaque extinction, une brusque augmentation. La grandeur de ces variations brusques augmente avec l'intensité du courant qui traverse le liquide au moment où se fait l'observation. Nul au premier allumage A des deux expériences citées, cet effet augmente à chaque alternative de lumière et d'obscurité et prend des proportions énormes; le dernier allu-

mage F de la deuxième série fait, par exemple, tomber instantanément le courant de 51.10^{-6} à $13,9.10^{-6}$ ampère. Enfin, l'augmentation brusque due à une extinction est supérieure à la diminution due à l'allumage immédiatement antérieur; toutefois, la différence de ces deux changements diminue et tend vers zéro avec l'intervalle de temps qui les sépare. Dans le cas où cet intervalle est très petit, c'est-à-dire lorsque le liquide n'est exposé qu'un temps très court à l'action des radiations lumineuses, il s'agit d'un phénomène exactement réversible qui ne laisse en définitive aucune trace permanente.

Je désignerai cette partie du phénomène sous le nom d'*effet négatif* afin d'alléger le langage et pour rappeler que la lumière intervient ici pour *diminuer* la conductibilité du liquide.

2° *Effet positif*. — Sous l'action prolongée de la lumière, le courant augmente lentement, ainsi que le montrent les portions de courbes A a, B' b, C' c, ...; en outre, lorsque le liquide est remis à l'obscurité après avoir été exposé quelque temps à la lumière, le courant reprend une valeur notablement plus élevée que celle qu'il avait avant l'exposition : ces accroissements sont représentés sur la figure 18 par les différences des ordonnées des points b' et B, c' et C, etc. Cette différence augmente avec la durée d'exposition.

Je désignerai cette partie du phénomène à évolution lente sous le nom d'*effet positif*.

3° Après le retour du liquide à l'obscurité, la brusque augmentation qui correspond à l'effet négatif est suivie d'une diminution lente, dont la vitesse décroît avec l'intensité du courant. Cette partie du phénomène est représentée par les portions de courbes telles que a' B, b' C, ..., et la portion de la courbe située au delà du point f'. Lorsque l'obscurité dure assez longtemps, le courant tend finalement vers une valeur limite voisine

de la valeur initiale. La durée de ce retour vers un régime dans l'obscurité varie de quelques heures à plusieurs jours suivant l'intensité maxima atteinte et la tension employée.

27. SENSIBILITÉ DU LIQUIDE A L'EFFET NÉGATIF. DURÉE D'ÉVOLUTION DE L'EFFET NÉGATIF. — J'ai dit que les deux manifestations de l'effet négatif constituaient des variations brusques de courant. Cet énoncé nécessite des précisions : toutes les diminutions brusques que j'ai eu l'occasion d'observer, même les plus grandes, se sont effectuées dans un intervalle de temps trop court pour être apprécié avec le galvanomètre que j'employais et dont la période était d'environ 2 secondes. Les augmentations brusques évoluent plus lentement ; leur durée assez variable peut atteindre 2 à 3 minutes dans certains cas.

Pour un même mode d'éclairement, l'intensité de l'effet négatif dépend essentiellement de la conductibilité apparente du liquide au moment où on l'éclaire. Dans aucun cas, l'éclairement du liquide ne fait tomber le courant à une valeur inférieure à l'intensité du courant limite précédemment obtenu dans l'obscurité sous la même tension.

Je prendrai comme mesure N de l'effet négatif le rapport de la diminution brusque $I_0 - I_t$ de courant provoqué par cet éclairement à la valeur I_0 que possédait le courant, dans l'obscurité, immédiatement avant l'allumage (I_t = courant immédiatement après l'allumage).

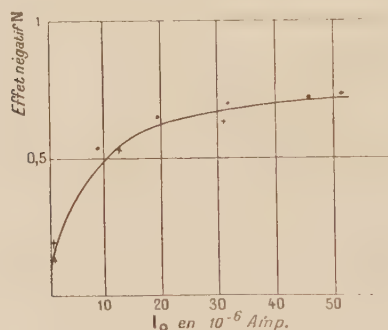
Le Tableau XII contient les valeurs de N obtenues dans la deuxième des expériences citées plus haut. Les cinq premières observations sont relatives aux allumages représentés par les droites BB' , ... à FF' , les quatre dernières ont été effectuées pendant la période, posté-

TABLEAU XII.

I_o .	I_L .	N.	I_o .	I_L .	N.
8,95	4,08	0,54	30,8	11,9	0,61
19,5	6,8	0,65	12,5	5,9	0,53
31,6	9,4	0,70	1,13	0,93	0,17
46,3	12,9	0,72	0,94	0,81	0,13
51	13,9	0,73			

rieure à I' , de retour au régime dans l'obscurité; pendant cette période, le récipient fut illuminé à plusieurs reprises pendant un temps très court, et l'on observa la brusque diminution temporaire $I_o - I_L$ subséquente. La figure 19

Fig. 19.



représente ces observations; abstraction faite des écarts assez faibles qui peuvent être attribués à des variations dans le réglage de l'arc électrique, il en résulte que N ne dépend à chaque instant que des valeurs de I_o , et la sensibilité à l'effet négatif s'évanouit progressivement pendant la période de retour au régime limite obscur. Nous verrons plus tard que, si l'on change les conditions d'expériences, l'effet négatif cesse d'être exactement déterminé par la valeur de I_o .

28. LES EFFETS POSITIFS ET NÉGATIFS SONT DES EFFETS DE MASSE. — C'est dans la masse même du liquide éclairé et non à la surface des électrodes que les radiations lumineuses produisent leurs effets. Un dispositif permet d'éclairer le liquide par un pinceau lumineux qui peut être déplacé de manière : soit à éclairer le liquide à l'intérieur qu'à l'extérieur du champ, tout en laissant les électrodes dans l'ombre, soit à éclairer franchement l'une ou l'autre des électrodes; les effets positifs sont de même ordre quelle que soit la position du pinceau. L'effet négatif est maximum quand le pinceau passe à travers le champ sans éclairer les électrodes; il diminue lorsque le faisceau déborde sur l'une des électrodes et devient insensible si le faisceau traverse le liquide en dehors du champ.

L'état de polarisation de la lumière incidente n'a aucune influence.

29. RÔLE DE LA CONSTITUTION DE LA LUMIÈRE INCIDENTE. — La grandeur des effets positifs et négatifs dépend essentiellement de la nature des sources lumineuses employées et, pour une même source, augmente toujours avec son intensité.

Les deux effets sont dus aux *radiations ultraviolettes* : ils disparaissent intégralement quand la lumière incidente est filtrée au moyen d'une cuve contenant une solution de bisulfate de quinine. La démonstration de cette proposition fut effectuée en deux temps :

a. Le courant ayant atteint sensiblement une limite dans l'obscurité, le tube est éclairé avec un faisceau de lumière parallèle fourni par un arc électrique (10-12 ampères) et filtré par une cuve de quinine; 1 heure d'exposition n'a aucune influence sur le courant : l'effet positif n'existe plus.

b. Le tube est éclairé avec la lumière de l'arc non filtrée pendant assez longtemps pour provoquer une augmentation considérable du courant et rendre le liquide fortement sensible à l'effet négatif : le liquide est ensuite ramené à l'obscurité, puis éclairé peu de temps, d'abord avec le faisceau non filtré, ensuite avec le faisceau filtré.

On observe les effets négatifs correspondants :

Effet négatif dû à l'arc non filtré.... 0,66

Effet négatif dû à l'arc filtré..... 0,00

On sait que le bisulfate de quinine absorbe les radiations de longueur d'onde inférieure à 390mm ; les radiations actives sont donc comprises dans le très petit intervalle qui sépare cette longueur d'onde du commencement de la bande d'absorption du verre, c'est-à-dire environ 330mm . L'intervalle actif est indiqué sur la figure 20.

Les phénomènes que je viens de décrire peuvent paraître paradoxaux, la lumière produisant en même temps deux effets de sens contraire. Je me suis préoccupé de savoir si, malgré la très petite étendue active du spectre, les deux effets ne sont pas dus à des radiations différentes. Il n'en est rien, les mesures suivantes conduisent à affirmer que *les deux effets sont dus aux mêmes radiations*.

Les expériences ont consisté à observer les effets positifs et négatifs provoqués dans des conditions identiques par des sources de constitutions différentes et la conclusion précédente résulte de ce fait qu'on trouve exactement le même ordre si l'on classe ces sources par ordre d'activité décroissante, en ce qui concerne, d'une part, l'effet positif et, d'autre part, l'effet négatif.

J'ai réalisé des sources de constitutions différentes en interposant différents écrans absorbants sur le trajet des rayons parallèles fournis par un arc électrique et un conden-

seur, et j'ai choisi ces écrans de manière à découper des tranches aussi diverses que possible dans la région active du spectre. J'ai comparé entre elles les activités des sept sources suivantes :

Source 1. — Arc électrique (10-12 ampères), un condenseur donne un faisceau parallèle, les rayons traversent 8^{cm} d'eau distillée.

Source 2. — La lumière de la source 1 est filtrée par l'écran n° 1, transparent seulement entre 410^{mμ} et 320^{mμ}.

Source 3. — La lumière de la source 1 est filtrée par l'écran n° 2, transparent seulement entre 430^{mμ} et 340^{mμ}.

Source 4. — La lumière de la source 1 est filtrée par l'écran n° 3, transparent seulement entre 410^{mμ} et 350^{mμ}.

Source 5. — La lumière de la source 1 est filtrée par l'écran n° 4, transparent seulement entre 390^{mμ} et 320^{mμ}.

Source 6. — L'arc électrique (10-12 ampères) éclaire le tube sans interposition d'aucun dispositif optique, sa distance au tube étant de 0^m,80.

Source 7. — Un faisceau de lumière solaire est réfléchi par un héliostat et dirigé sur le tube à électrodes, sans interposition d'écran.

On peut voir sur la figure 20 l'analyse spectrographique des lumières transmises par les écrans que j'ai employés.

Les mesures ont été conduites de la façon suivante :

a. Effet positif. — Le liquide, initialement dans l'état de régime limite en obscurité, est exposé pendant 30 minutes à l'une des sources précédentes ; on observe la valeur maxima atteinte par le courant après le retour à l'obscurité. L'excès de ce courant maximum sur le courant initial mesure l'effet positif de l'éclairement.

Les résultats sont consignés dans le Tableau XIII, où les sources sont classées par ordre d'activité positive décroissante.

TABLEAU XIII.

Source.	Courant en 10^{-6} amp.		Différence.
	initial.	maximum.	
1.....	0,53	75	74,5
6.....	0,54	2,86	2,32
2.....	0,53	1,94	1,41
3.....	0,51	1,37	0,86
7.....	0,45	1,30	0,85
4.....	0,50	0,57	0,07
5.....	0,39	0,45	0,06

b. Effets négatifs. — Le liquide est rendu sensible à l'effet négatif par une longue exposition à une source très active; puis pendant la période de retour à la limite dans l'obscurité, à un moment où le courant ne diminue pas trop vite, on fait agir pendant peu de temps chacune des sept sources et on observe l'effet négatif produit par chacune d'elles. Les résultats sont consignés dans le Tableau XIV où les sources sont classées encore par ordre d'activité décroissante. On voit que l'ordre est le même dans les deux Tableaux. Ces mesures comportent malheureusement trop peu de précision pour en déduire des conclusions autres que celle sur laquelle je viens d'insister.

TABLEAU XIV.

Source.	I_0 .	I_t .	N.	Source.	I_0 .	I_t .	N.
1...	29,1	12,1	0,58	4...	30,5	29,1	0,046
6...	29	23	0,21	5...	29,4	28,9	0,017
3...	30,5	25,5	0,16	2...	7,6	6,5	0,15
7...	32,6	30,6	0,06	3...	7,8	6,9	0,11

Les écrans colorés dont j'ai fait usage étaient constitués par des solutions appropriées contenues dans une

cuve, à faces parallèles et en verre, de 2^{cm} d'épaisseur. J'ai choisi ces solutions en me guidant d'après les renseignements qui se trouvent dans le catalogue d'absorption de Wood, mais j'en ai déterminé par tâtonnements les concentrations en étudiant directement leur absorption au spectrographe.

Le spectrographe que j'ai employé m'a été très obligeamment prêté par M. Hamy, membre de l'Institut, et je suis heureux de l'en remercier. Cet appareil, qui a été construit par M. Hamy lui-même, possède un prisme en quartz, et les deux lentilles que comportent presque tous les spectrographes sont remplacées par des miroirs métalliques concaves. Les spectres sont reçus sur un châssis porte-plaque et photographiés. Ce spectrographe est remarquablement commode par ce fait que tout le spectre est au point simultanément sur une plaque photographique normale au faisceau émergent. Les spectres 1 et 2 de la figure 20 proviennent respectivement d'une étincelle entre électrodes de cadmium et d'une étincelle entre électrodes de fer. J'ai adopté les solutions absorbantes suivantes dont les bandes de transparence sont représentées respectivement par les spectres 7, 8, 9 et 10 de la figure 20 :

Écran 1. — Solution aqueuse acridine orange, concentration $\frac{1}{5000}$. Bande de transparence : environ 410^{mμ} à 320^{mμ}.

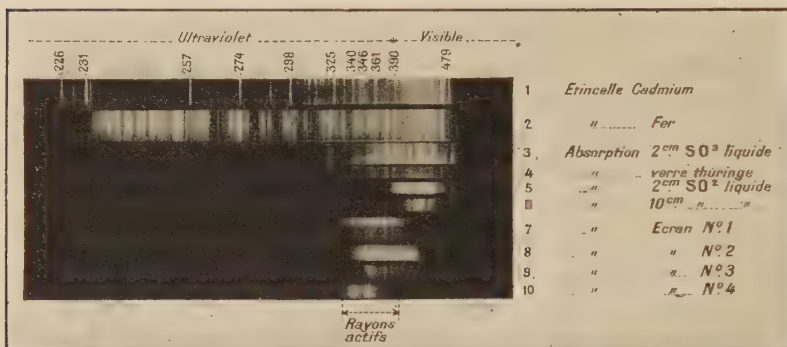
Écran 2. — Solution aqueuse uranine, concentration $\frac{2,67}{10000}$. Bande de transparence : environ 435^{mμ} à 340^{mμ}.

Écran 3. — Solution aqueuse uranine, concentration $\frac{2,67}{5000}$. Bande de transparence : environ 410^{mμ} à 350^{mμ}.

Écran 4. — Solution aqueuse méthylorange, concentration : solution saturée à froid étendue de trois fois son volume d'eau. Bande de transparence : environ 390^{mμ} à 320^{mμ}.

J'ai mesuré en même temps l'absorption du verre du récipient de mesure, ainsi que les propriétés absorbantes de l'anhydride sulfureux liquéfié et de l'anhydride sulfurique, au sujet desquelles je n'ai trouvé aucun renseignement bibliographique.

Fig. 20.



Le verre employé à la confection de mes récipients à électrodes (verre de Thuringe) commence à absorber vers $345\text{m}\mu$ et l'absorption est complète à partir de $310\text{m}\mu$ (voir spectre 4).

L'anhydride sulfureux commence à absorber aux environs de $400\text{m}\mu$, son coefficient d'absorption augmente lentement pour les longueurs d'onde inférieures, une épaisseur de 2cm de ce liquide laissant encore passer, avec une très faible intensité il est vrai, des radiations de longueurs d'onde voisines de $350\text{m}\mu$ (voir spectres 5 et 6).

L'anhydride sulfurique liquide ne commence à absorber que vers $320\text{m}\mu$ et son absorption est complète à $300\text{m}\mu$ (voir spectre 3).

Ces résultats montrent que l'anhydride sulfureux est légèrement moins transparent que le verre aux rayons ultraviolets. L'anhydride sulfurique est, au contraire, plus

transparent que le verre et j'ai dû, pour cette raison, le placer dans un récipient de quartz. Ce sont évidemment les rayons transmis par le verre et absorbés par l'anhydride sulfureux qui interviennent dans le phénomène photoélectrique.

30. EXPLICATION DE L'EFFET POSITIF. — L'augmentation lente de conductibilité provoquée par l'action de la lumière s'explique facilement par un mécanisme photochimique.

On sait, depuis Tyndall et Morren ⁽¹⁾ que l'anhydride sulfureux gazeux pur et sec, soumis à un rayonnement ultraviolet assez intense, est le siège de la réaction chimique suivante :



Il est facile de répéter la brillante expérience de Tyndall : un pinceau lumineux fourni soit par le soleil, soit par un arc électrique, est envoyé à travers une atmosphère de SO_2 pur et sec. Ce pinceau primitivement invisible se dessine progressivement, manifestant la formation, sous forme de particules solides très fines, d'un précipité auquel l'analyse assigne la constitution correspondant au second membre de l'équation (1). Ce précipité ne se forme pas si la lumière est filtrée à travers une solution de bisulfate de quinine.

Enfin, Coehn et Becker ⁽²⁾ ont récemment montré que sous l'action d'un rayonnement ultraviolet il s'établit, dans une atmosphère de SO_2 maintenue à une température supérieure à 40° , un équilibre entre SO_2 et SO_3 , ce second corps prenant la forme gazeuse.

(1) MORREN, *Ann. de Phys et de Chim.*, 1870, p. 323.

(2) COEHN et BECKER, *Zeits. für. phys. Chem.*, t. LXX, 1910, p. 88.

Une atmosphère de SO^2 primitivement pure laisse donc déposer du soufre et se transforme en un mélange gazeux de SO^2 et SO^3 ; une atmosphère de SO^3 primitivement pur se transforme en un mélange de SO^2 , O et SO^3 , et conduit entre ces trois corps à un équilibre régi par la loi d'action de masse.

Enfin, ces réactions, lentes pour l'ultraviolet moyen, deviennent assez rapides à partir de $265^{\text{m}\mu}$ pour permettre aux auteurs précédents de proposer l'une d'entre elles comme principe d'un procédé industriel de fabrication de l'acide sulfurique.

Il suffit alors d'admettre que l'anhydride sulfureux liquéfié subit également la réaction photochimique (1), pour expliquer complètement l'effet positif. Ce fait ne peut effectivement faire aucun doute et je l'ai vérifié directement de la façon suivante : je remplis par distillation dans le vide et dans l'obscurité deux petits tubes de verre de Thuringe (le même verre qui a servi à construire le récipient à électrodes) avec de l'anhydride sulfureux liquide très propre et je les scelle. L'un est conservé dans l'obscurité, le second est exposé pendant une journée en plein soleil. Ceci fait, je procède par voie chimique à la recherche de l'anhydride sulfurique dans les deux tubes. A cet effet, chaque tube est ouvert dans de l'eau soigneusement privée d'air et additionnée de chlorure de baryum. Au début, l'anhydride sulfureux se dégage de l'ouverture faite au tube scellé sous forme de petites bulles de gaz et se dissout au fur et à mesure qu'il se dégage; à la fin de l'opération, le tube scellé se remplit en définitive complètement de réactif. Le tube qui a été insolé donne un louche blanc qui finit par se condenser en quelques grumeaux de $\text{SO}^4 \text{Ba}$, le tube, qui n'a pas vu le jour, ne donne aucune trace de précipité.

Le fait que les produits de la réaction photochimique (I) augmentent nécessairement la conductibilité électrique du liquide où ils prennent naissance est conforme à tous les faits connus, et confirmé d'une manière particulièrement nette par l'expérience : une ampoule à électrodes circulaire (celle qui a servi à étudier l'échantillon II) est remplie de SO^2 liquide extrait d'un siphon Pictet, desséché et distillé dans le vide. On mesure au moyen d'un pont de Wheatstone à téléphone la conductance spécifique apparente γ de ce produit dans les diverses circonstances suivantes :

	γ en U. P.
1° Le liquide vient d'être distillé dans l'obscurité.	$0,57 \cdot 10^{-7}$ à 25°
2° Le liquide a été exposé pendant 5 heures à la lumière diffuse du jour dans une salle assez claire.....	$0,81 \cdot 10^{-7}$ à 24°
3° Le liquide est exposé en plein soleil :	
Après 10 minutes d'exposition.....	$0,9 \cdot 10^{-7}$ à 24°
» 5 heures »	$2,26 \cdot 10^{-7}$ à 26°
» 8 heures »	$3,4 \cdot 10^{-7}$ à 26°
4° Le liquide est conservé dans l'obscurité pendant 12 heures.....	$3,5 \cdot 10^{-7}$ à 24°

Ainsi, les radiations ultraviolettes produisent une modification chimique au sein de l'anhydride sulfureux liquéfié, transforment le liquide en une solution de S et SO^3 dans SO^2 , de concentration progressivement croissante (1), et ces deux corps dissous, ou plus vraisemblablement l'un d'entre eux seul, SO^3 , rendent le liquide de plus en plus conducteur. Le rapprochement des deux derniers nombres cités plus haut montre que, si aucun facteur physique n'intervient, si le liquide insolé est abandonné à l'obscurité

(1) Ces produits de réaction restent certainement en solution dans le SO^2 primitif, car aucun précipité solide ne se manifeste sous l'action de la lumière.

rité sans courant, son état reste indéfiniment identique à lui-même.

31. EXPLICATION DU RETOUR A UN RÉGIME LIMITE DANS L'OBSCURITÉ. — Le retour à un régime limite dans l'obscurité constaté dans les expériences en courant continu est un phénomène d'épuration électrolytique identique à celui qui provoque la diminution rapide de conductibilité d'un échantillon de SO^2 fraîchement préparé et soumis à une tension constante. Il y a plus, ce dernier phénomène n'est, semble-t-il, qu'un cas particulier de la propriété curieuse qui nous occupe ici. Les arguments suivants militent en faveur de cette manière de voir; on en trouvera, au Chapitre suivant, une confirmation catégorique.

1° Nous venons de voir qu'un liquide insolé, puis abandonné sans courant à l'obscurité, subit pendant l'exposition un accroissement de conductibilité qui persiste indéfiniment. La diminution de conductibilité dans l'obscurité n'existe donc que si le liquide est parcouru par un courant.

2° J'ai dit dans le Chapitre II que l'épuration électrique d'un échantillon de SO^2 est accompagnée d'un léger brunissement de la cathode. A chaque expérience d'insolation, puis de retour à un régime limite dans l'obscurité, effectuée sur l'échantillon III, ce brunissement s'est exagéré : il prit, à la suite du très grand nombre d'observations effectuées sur cet échantillon, une importance telle que l'électrode négative devint complètement noire. Il s'agit évidemment d'un dépôt électrolytique ⁽¹⁾ provenant de la décomposition des produits de la réaction chimique (1).

(1) Il serait intéressant de connaître la constitution chimique de ce dépôt. Je ne l'ai malheureusement pas obtenu en assez grande quantité pour pouvoir en faire l'analyse.

3° Pour une tension donnée le régime limite dans l'obscurité est indépendant de la quantité de réaction photo-chimique qu'on a pu provoquer antérieurement dans le liquide ; après avoir obtenu sous 440 volts une première limite égale à $0,45 \cdot 10^{-6}$ ampère, puis effectué pendant 1 mois des observations pendant lesquelles le tube fut insolé environ 30 minutes presque tous les jours, je trouvai une nouvelle limite dans l'obscurité égale à $0,4 \cdot 10^{-6}$ ampère, toujours sous 440 volts. Le courant est donc intervenu pour supprimer par électrolyse les produits créés pendant les expositions effectuées entre les deux époques où ces limites ont été obtenues.

4° Une ampoule de SO^2 est exposée ⁽¹⁾ pendant 1 mois et demi dans une salle où peut continuellement pénétrer la lumière diffuse du jour. A la fin de cette exposition, les électrodes sont parfaitement brillantes, et la conductance spécifique du liquide en courant alternatif a pour valeur

$$\gamma = 3,19 \cdot 10^{-7} \text{ U. P. } (18^\circ).$$

Le liquide est ensuite soumis à un courant prolongé dans l'obscurité : sous 1144 volts le courant passe d'environ $2 \cdot 10^{-3}$ à $0,8 \cdot 10^{-6}$ amp. et l'électrode négative brunit complètement. Abandonné ensuite sans courant dans l'obscurité pendant 50 heures, le liquide ne présente plus qu'une conductance spécifique

$$\gamma = 3,10^{-8} \text{ U. P. } (18^\circ).$$

Le rôle épurateur du courant ne peut donc faire aucun doute.

5° En raison de la grande sensibilité de SO^2 à l'action de la lumière, il est rationnel de penser qu'il est impossible

(1) Cette expérience a été effectuée sur l'échantillon IV, dont je parlerai plus complètement dans le Chapitre suivant.

de préparer de l'anhydride sulfureux exempt d'anhydride sulfurique au moyen de distillations effectuées en plein jour. Un liquide fraîchement distillé ne doit donc pas différer essentiellement d'un liquide insolé et, dans les deux cas, nous devons voir un courant prolongé provoquer les mêmes phénomènes. On verra dans le Chapitre suivant qu'il en est bien ainsi. J'ai pu préparer des échantillons de SO^2 liquide, dont jè décrirai complètement les propriétés au Chapitre suivant, dans lesquels il n'existe plus de traces sensibles des produits de la réaction (1) : Il m'a suffi d'effectuer leur préparation dans l'obscurité et d'ajouter aux appareils de distillation des tubes à boules de manière à substituer des rectifications fractionnées aux simples distillations fractionnées que j'avais employé jusqu'alors. Ce progrès a eu pour résultat de diminuer notablement la conductibilité initiale de SO^2 , et de faire disparaître à la fois le dépôt cathodique et la diminution de courant qui suit l'établissement d'une tension constante entre électrodes.

32. EFFET NÉGATIF. — Contrairement aux faits que je viens d'expliquer, l'effet négatif ne peut être rattaché à aucun phénomène connu, et mes investigations ne me permettent d'énoncer à son sujet qu'un résultat incomplet, mais fondamental. L'effet négatif est une propriété des produits de la réaction (1), puisqu'il n'existe pas avant leur apparition, et s'évanouit en même temps que ceux-ci disparaissent par électrolyse. Je vais montrer que l'hypothèse d'une réaction photochimique est incapable de l'expliquer.

S'il s'agissait réellement d'une réaction chimique ou d'une transformation allotropique analogue à celle qui permet d'expliquer les propriétés photo-électriques du sélénium, le phénomène devrait prendre naissance

dans des conditions indépendantes de l'état électrique du liquide; l'intensité de l'effet négatif ne devrait dépendre que de la conductance spécifique du liquide, et devrait se manifester sous forme d'une variation de résistance apparente, aussi bien lorsque le liquide est traversé par un courant continu que quand il est traversé par un courant alternatif et placé par exemple sur l'un des côtés d'un pont de Wheatstone. *Or, je vais montrer que l'effet négatif n'existe pas en courant alternatif, et ne se produit que si le liquide est traversé par un courant continu depuis assez longtemps*; je vais montrer qu'une solution étendue de S et SO^3 dans SO^2 , normalement insensible à l'effet négatif, devient progressivement sensible sous l'action prolongée d'un courant continu, et enfin que, pour une même conductance apparente d'un récipient, la sensibilité peut présenter les valeurs les plus diverses suivant les traitements électriques auxquels le liquide a été antérieurement soumis.

Ces nouvelles mesures ont été effectuées sur le récipient IV que je décrirai plus loin. Après avoir été exposé pendant 1 mois et demi dans une salle éclairée chaque jour par de la lumière diffuse, le récipient est conservé dans une salle obscure où s'effectuent les opérations suivantes :

1° Le récipient est placé dans un pont de Wheatstone à courant alternatif (détecteur : électromètre; source : secteur de la Rive gauche).

	Conductance spécifique apparente en U. P.
Liquide dans l'obscurité.....	$\gamma = 3190.10^{-10}$
Liquide éclairé par un faisceau de lumière parallèle (1).....	$\gamma = 3190.10^{-10}$

(1) L'unique source lumineuse qui est intervenue dans ces mesures est la source 1 (n° 29).

2^o Le tube est soumis dans l'obscurité à l'action prolongée de 1140 volts et illuminé de temps à autre; on observe l'effet de ces éclaircissements sur le courant. L'effet négatif, inexistant pendant la première heure, commence à apparaître après 1 heure et demie, et devient considérable après 24 heures d'action du courant, ainsi que le montrent les nombres suivants :

Tension appliquée, 1140 volts.

Époque.....	0 ^h .	1 ^h 30 ^m .	24 ^h .	36 ^h .	50 ^h .	100 ^h .
γ en 10^{-10} U. P.....	3190	900	107	15	6	1,6
Effet négatif N (1)....	0	très petit	0,5	0,55	0,66	0,5

3^o Le liquide est abandonné sans courant dans l'obscurité pendant 50 heures, puis placé dans le pont de Wheatstone :

Conductance spécifique
apparente en U. P.

Dans l'obscurité.....	$\gamma = 325 \cdot 10^{-10}$
En lumière.....	$\gamma = 325 \cdot 10^{-10}$

4^o Le liquide est soumis à l'action prolongée de 176 volts, et encore illuminé de temps à autre :

Époque.....	1 ^m .	1 ^m 30.	2 ^m 30.	3 ^m .	6 ^m .	17 ^m .	3 ^h 30 ^m .	30 ^h .
γ en 10^{-10} U.P.	230	146	75	62	27	24	67	9,2
Effet négatif N.	0	0	0	0	0,07	0,2	0,48	0,50

5^o Toujours soumis à 176 volts, le liquide est exposé pendant 20 minutes à la lumière de l'arc; le courant augmente progressivement puis, après retour à l'obscurité, j'ai l'occasion de faire l'observation suivante :

γ dans l'obscurité.....	62,5 10^{-10} U. P.
Effet négatif N.....	0,65

(1) N a été défini au n° 27.

6° Le tube est resté encore quelque temps soumis à 176 volts dans l'obscurité; la conductance spécifique apparente décroît notablement. Le courant est alors interrompu et le récipient porté immédiatement dans le pont de Wheatstone. Les mesures sont impossibles dans les premiers instants, car, dans l'obscurité, la conductance spécifique du liquide s'élève rapidement; ce n'est qu'après 14 minutes que cette augmentation se ralentit assez pour permettre une observation.

Je trouve :

Dans l'obscurité.....	$\gamma = 75.10^{-10}$ U. P.
En lumière.....	$\gamma = 75.10^{-10}$ »

La conductance spécifique continue d'ailleurs à croître après cette mesure et tend vers une valeur voisine de 350.10^{-10} . Ainsi, jamais d'effet négatif en courant alternatif; pour une même valeur de la conductance spécifique apparente du liquide, l'effet négatif peut prendre les valeurs les plus diverses suivant les traitements qu'a subi le liquide avant l'observation (comparer les observations reproduites en caractères gras). Il semble bien que l'effet négatif soit en relation intime avec le mécanisme de la conductibilité des solutions étendues de S et SO^3 dans SO^2 ⁽¹⁾.

(¹) Toutes choses égales d'ailleurs, l'effet négatif dépend du champ auquel le liquide est soumis. Il semble passer par un maximum pour un champ voisin de 200 volts : cm. Enfin, il résulte d'observations que j'ai effectuées sur le récipient IV que, lorsqu'on soumet un échantillon de SO^2 compris entre deux électrodes à un éclairage uniforme, l'effet négatif augmente, à champ constant, avec la distance des électrodes. L'effet négatif le plus intense que j'aie observé avait pour mesure $N = 0,75$.

CHAPITRE IV.

Épuration électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié.

ÉPREUVES DÉFINITIVES.

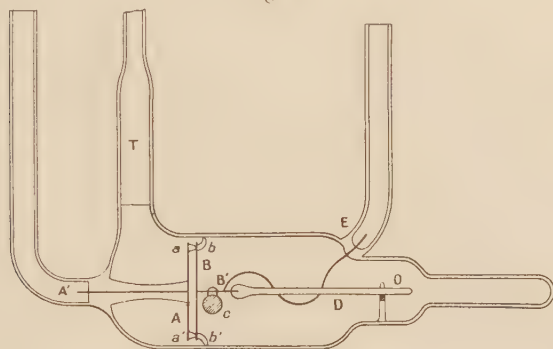
33. INTRODUCTION. — Je me propose, dans ce Chapitre, de revenir sur les propriétés limites de SO^2 traversé par un courant continu et de rechercher l'origine des anomalies de conductibilité que j'ai signalées au Chapitre II. Par la comparaison des propriétés de cinq échantillons préparés dans des conditions différentes et observés dans des appareils de forme diverses, je montrerai le rôle fondamental que joue le mode de préparation du liquide.

34. RÉCIPIENTS DE MESURE. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — La préparation des quatre nouveaux échantillons de SO^2 , dont je vais résumer les propriétés, à bénéficié des perfectionnements que j'ai signalés n° 31 : préparation dans l'obscurité et emploi de tubes à boules. Je décrirai d'abord les caractéristiques de ces liquides et des vases qui les contenaient.

Échantillon IV. — La forme du récipient est représentée sur la figure 21. Un tube horizontal en verre porte une tubulure verticale T. Une première électrode fixe A est constituée par un disque de platine de 25^{mm} de diamètre soudée au verre par la tige de platine A'. L'autre électrode B (disque de platine de 25^{mm} de diamètre) est fixée parallèlement à la première à l'extrémité d'une tige de verre D qui glisse dans un anneau O. Un fil fin et flexible en

platine établit une communication métallique permanente entre cette électrode et un fil de platine E qui traverse les parois du récipient; une petite ampoule de verre *c* complètement close et contenant de la limaille

Fig. 21.



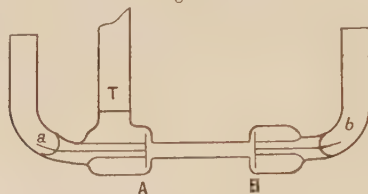
de fer est soudée sur la tige rigide de platine B'. Elle permet, en agissant de l'extérieur avec un aimant, de déplacer parallèlement à lui-même tout le système BB'D; enfin l'électrode B s'appuie sur les parois du récipient par l'intermédiaire de trois perles de cristal *b* soudées sur sa face postérieure, et trois autres perles de cristal *a* soudées sur l'électrode A, empêchent la partie mobile de venir en contact avec l'électrode fixe. Ce dispositif permet d'observer un même liquide entre deux électrodes dont la distance, facile à mesurer de l'extérieur, peut varier à volonté entre les limites extrêmes 2^{mm} et 30^{mm} environ. Avant d'être rempli de SO², le récipient fut étalonné avec une solution titrée de KI, ce qui permit de représenter graphiquement la constante des électrodes A en fonction de leur distance.

Appareil de remplissage semblable à celui de la figure 4; produit initial extrait d'un siphon de SO² pur Pictet.

Échantillon V. — Un tube capillaire (fig. 22) de 2^{mm}
C.

de diamètre, 15^{mm} de long, réunit deux ampoules à l'intérieur desquelles sont disposées deux électrodes A et B de platine, aussi voisines que possible des extrémités du

Fig. 22.



tube capillaire; deux tubes *a* et *b* forment godets de mercure. La tubulure verticale T sert à introduire le liquide.

$$A = 41,2 \text{ U. P.}$$

Appareil de remplissage représenté figure 4; produit initial obtenu en faisant agir du mercure distillé sur de l'acide sulfurique chimiquement pur bouilli (Poulenc).

Échantillons VI et VII. — Les deux récipients ont des formes et dimensions aussi identiques que possible; l'un (VI) est en verre d'Iéna; l'autre (VII) est en verre de Thuringe; ils ont une forme analogue à celle du récipient II représenté figure 9, et contiennent tous deux simplement deux disques de platine parallèles et fixes de 15^{mm} de diamètre et distants de 2^{mm} environ.

$$A_{VI} = 0,082 \text{ U. P.},$$

$$A_{VII} = 0,076 \text{ U. P.}$$

Ces deux récipients ont été remplis en même temps avec l'appareil représenté figure 4; produit initial préparé par l'action de Hg sur SO⁴H².

35. INFLUENCE DU PROCÉDÉ DE PRÉPARATION SUR LA CONDUCTIBILITÉ DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIQUÉFIÉ. — J'ai montré que l'usage de simples distillations frac-

tionnées répétées dans le vide ne conduit jamais qu'à des produits dont la conductance spécifique mesurée en courant alternatif est voisine de celle qu'a obtenue autrefois M. Walden. La conductance spécifique des divers produits que j'ai obtenus de la sorte a varié entre les limites extrêmes

$$0,5 \text{ à } 2 \cdot 10^{-7} \text{ U. P. (15}^\circ \text{ à } 20^\circ).$$

La conductibilité est d'un ordre de grandeur dix fois plus faible quand on prend les précautions que j'ai indiquées. Mesurant, en effet, en courant alternatif la conductance spécifique des échantillons VI et VII fraîchement préparés, je trouve

$$\gamma_{VI} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ U. P.,}$$

$$\gamma_{VII} = 10,8 \cdot 10^{-9} \text{ U. P.}$$

L'action d'un courant continu prolongé sur ces nouveaux liquides diffère notablement de celle que j'ai signalée antérieurement. Voici en effet quelle fut l'action de la première tension appliquée sur trois des nouveaux échantillons.

Échantillon IV. — Distance des électrodes, 23^{mm},8. Tension appliquée, 1140 volts. $A = 0,332$ U. P. Température moyenne, 16°-18°.

Époque.....	3 ^m .	5 ^m .	6 ^m .	12 ^h .	10 ^j .
Courant en 10 ⁻⁶ ampère	2,26	2,46	3,06	1,70	1,38
γ 10 ⁻¹⁰ U. P.....	6,58	7,17	8,91	4,95	4,02

Échantillon VII. — Tension appliquée, 88 volts. Température moyenne, 16°-18°.

Époque.....	1 ^m .	2 ^m .	4 ^h .	6 ^j .
Courant en 10 ⁻⁶ ampère.....	3,44	2,99	2,98	0,68
γ 10 ⁻¹⁰ U. P.....	29,7	25,8	25,7	5,9

Échantillon VI. — Tension appliquée, 88 volts. Température moyenne, 16°-18°.

Époque.....	1 ^m .	4 ^m .	8 ^m .	4 ^h .	6 ^j .
Courant en 10 ⁻⁶ ampère	0,52	0,40	0,37	0,96	1,38
γ en 10 ⁻¹⁰ U. P.	4,85	3,7	3,4	8,9	12,9

L'efficacité des perfectionnements apportés à la préparation de ces échantillons est très nette : Le courant ne subit que des variations notablement inférieures à la diminution constatée sur l'échantillon II. Cette variation peut être indifféremment une diminution comme pour l'échantillon VII ou une augmentation ainsi que cela s'est produit avec l'échantillon VI. Enfin, il est indispensable de remarquer l'allure fort différente des deux derniers échantillons, surprenante si l'on pense qu'ils ont été préparés en même temps et ne doivent présenter au point de vue chimique que des différences extrêmement petites.

36. VARIATIONS LENTES DU COURANT APRÈS CHANGEMENT DE TENSION. — Je me propose maintenant de décrire les régimes limites, fournis par l'action d'un courant prolongé sur les différents liquides ci-dessus, et de montrer les facteurs dont ils dépendent.

Un point nécessite avant tout quelques commentaires : J'ai déjà dit (n° 19) que, même après l'obtention d'un premier régime limite, chaque variation de la tension est suivie d'une période de variation de courant dont la durée, assez variable, peut être de l'ordre de 1 jour. Aucune règle simple ne semble pouvoir s'appliquer à cette période troublée, les variations de courant étant, dans les mêmes conditions, de signe différent suivant les échantillons, et souvent aussi pour un même échantillon.

Je citerai, à ce propos, deux exemples relatifs aux

échantillons III et IV qui, dans des conditions analogues, conduisent à des résultats opposés.

1° *Échantillon III.* — Courant limite sous 968 volts (constant depuis 4 jours) $1,05 \cdot 10^{-6}$ ampère. Température, 20°,5. On abaisse la tension à 440 volts, le courant évolue ainsi :

Époque.....	1 ^m .	1 ^h .	3 ^h .	18 ^h .	2 ^j .	3 ^j .
Courant en 10^{-6} amp.....	0,68	0,60	0,55	0,49	0,46	0,46

On revient à 968 volts :

Époque.....	1 ^m .	4 ^h .	24 ^h .	57 ^h .	3 ^j .
Courant en 10^{-6} amp.....	0,67	0,74	0,84	0,95	0,95

2° *Échantillon IV.* — Distance des électrodes, 2^{mm},12. Courant limite sous 1140 volts, $2,40 \cdot 10^{-6}$ ampère. Température 12°,5. On abaisse la tension à 616 volts, le courant évolue ainsi :

Époque.....	1 ^m .	6 ^h .	10 ^h .	2 ^j .	3 ^j .
Courant en 10^{-6} amp.....	1,92	4,65	3,56	3,30	3,26

On revient à 1140 volts :

Époque.....	1 ^m .	4 ^h .	1 ^j .	2 ^j .
Courant en 10^{-6} amp.....	4,25	3,32	2,23	2,23

Dans le deuxième exemple, la diminution du champ est suivie d'un accroissement rapide et considérable du courant, celui-ci diminue ensuite lentement et se fixe à une valeur notablement plus élevée que la valeur initiale. Ce fait s'est rencontré à maintes reprises à propos de SO²; on trouvera plus loin une observation analogue à propos de l'ammoniac.

37. RÉGIMES LIMITES. — Dans la discussion qui suivra il ne s'agit que de régimes limites et, pour chaque obser-

vation, j'ai attendu en général que le courant ait conservé une valeur constante pendant au moins 24 heures. Je caractériserai ces régimes, non plus par les valeurs du courant en fonction de la différence de potentiel, mais par les valeurs de la densité de courant $\left(\frac{I}{S} = C; S, \text{ surface des électrodes}\right)$ en fonction du champ moyen $\left(\frac{V}{L} = H; L; \text{ distance des électrodes}\right)$.

J'ai représenté tous les résultats sur une même figure (*fig. 23*) sur laquelle j'ai reporté les courbes que j'ai citées à propos de l'échantillon II savoir :

Courbe 1 : courbe des courants instantanés pour le régime sous 2350 volts, premier sens (voir *fig. 11*).

Courbe 2 : courbe des courants instantanés pour le régime sous 2350 volts, deuxième sens (voir *fig. 15*).

Courbe 3 : courbe des courants limites obtenus par tensions croissantes, premier sens (voir *fig. 13*).

Sauf avis contraire, les résultats suivants se rapportent à des mesures effectuées dans l'obscurité.

1^o *Échantillon IV.* — Les observations faites dans l'ordre où elles sont rapportées par le Tableau XV, ont été effectuées avec des distances d'électrodes respectivement égales à 2^{mm}, 3^{mm},9 et 8^{mm},9; elles sont représentées par les courbes 4, 5 et 6 et il est possible de juger de la fidélité des courants limites par la comparaison des résultats qui correspondent à une même tension à diverses époques.

TABLEAU XV.

Distance des électrodes.	H en volts : cm.	C en 10^{-6} amp : cm ² .	T (1).	Température.
			^j	^o
mm	5700	0,40	10	9,5
2.....	3080	0,34	1	9
	5700	0,39	»	9
	2920	0,33	»	14
3,9.....	1580	0,24	»	15
	2920	0,31	»	17
	1580	0,23	»	18
	1280	0,079	»	12
	690	0,058	»	10,5
8,9.....	988	0,067	»	11,5
	1280	0,085	»	14,0
	988	0,063	»	12

2^o *Échantillon V.* — Le Tableau XVI se rapporte à une série effectuée de suite après la préparation de l'échantillon V; pour des tensions régulièrement croissantes, on obtient les régimes limites représentés par la courbe 7 (signes +).

TABLEAU XVI.

H en volts : cm.	C en 10^{-6} amp : cm ² .	T.	Température.
		^j	^o
117	0,29	1	12
235	0,38	»	11
470	0,72	4	13
587	1,04	1	15
960	1,22	2	17

Le récipient est ensuite exposé sans courant du 22 avril au 6 juin dans une salle où pénètre la lumière du jour;

(1) T représente l'intervalle de temps pendant lequel la constance du courant limite a été effectivement constatée.

la conductance spécifique du liquide mesurée en courant alternatif devient égale à

$$4,2 \cdot 10^{-6} \text{ à } 18'',$$

alors qu'elle n'était que de

$$1 \cdot 10^{-8} \text{ à } 11''$$

de suite après le scellement du récipient.

Remis dans l'obscurité sous tension constante, le liquide conduit à des régimes limites notablement plus élevés que les précédents :

Température : 18° - 20° ;

H	C	T.
en volts : cm.	en 10^{-6} amp : cm ² .	
352	4,6-5,3	5 ^j
528	4,3-4,7	1
704	4,5-5	2
960	4,5-5	4

Le courant oscille continuellement entre les valeurs extrêmes qui figurent dans le Tableau; il est indépendant de la tension dans tout le domaine exploré.

3^o *Échantillon VI.* — Le Tableau XVII contient les résultats des observations dans l'ordre où elles ont été faites; celles-ci sont représentées sur la figure par des points (courbes 8 et 8 *bis*). J'ai déjà signalé plus haut que la première application du champ sur le liquide vierge est suivi d'une augmentation de courant, et non d'une diminution comme cela s'est produit pour tous les autres échantillons. Quoi qu'il en soit, à part cette divergence initiale et une question d'ordre de grandeur sur laquelle je reviendrai plus loin, les résultats sont de même nature que ceux que j'ai trouvés sur l'échantillon II. Jusqu'à 2200 volts : cm inclusivement, chaque élévation de tension est suivie

d'une diminution de courant. Cette diminution est de moins en moins importante au fur et à mesure que la tension s'élève, en même temps les limites diminuent légèrement quand le champ augmente. Le passage de 2200 à 2640 volts : cm est suivi d'une augmentation de courant considérable et le courant limite est nettement plus élevé que le précédent; il s'agit évidemment là du phénomène que j'ai désigné, n° 20, sous le nom de *phénomène disruptif* aux tensions moyennes. Pour le champ 3520 volts : cm, on retrouve encore une limite très voisine des limites qui ont précédé le régime disruptif, ensuite se présente un deuxième phénomène disruptif, par suite duquel les limites vont en s'élevant progressivement. Enfin, après que le liquide a été soumis longtemps à 10 000 et 12 500 volts : cm, ses propriétés diffèrent sensiblement de celles qu'il avait auparavant : 6180 et 3080 volts : cm conduisent à deux limites sensiblement égales entre elles et du même ordre de grandeur que celles qui ont été obtenues en premier lieu au-dessous de 2200 volts. Les deux points correspondants sont encadrés sur la figure par un carré.

TABLEAU XVII.

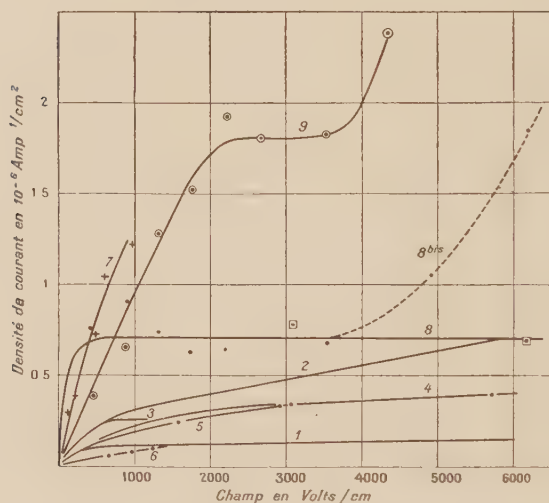
H en volts : cm.	C en 10 ⁻⁶ amp : cm ² .	T.	H en volts : cm.	C en 10 ⁻⁶ amp : cm ² .	T.
440	0,78	6 ^j	4 400	1,05	2 ^j
880	0,89	3	6 160	1,84	4
1320	0,73	5	10 000	2,54	3
1760	0,63	4	12 500	3,24	2
2200	0,64	2	6 160	0,70	10
2640	1,32	2	3 080	0,78	2
3520	0,68	5			

Température : 18°-22°.

4° Échantillon VII. — Les limites successives sont don-

nées par le Tableau XVIII et représentées par le signe $\odot$ de la figure (courbe 9). Elles diffèrent notablement de celles qui ont été obtenues exactement dans les mêmes conditions sur l'échantillon précédent (les deux échantillons, préparés simultanément, puis branchés en parallèle sur la même batterie, ont été observés en même temps). Les courants limites varient peu entre 2200 et 3500 volts/cm, mais leur valeur moyenne dans ce domaine est notablement plus élevée que l'ordonnée du palier trouvé sur l'échantillon VI.

Fig. 23.



Après cette première série d'observations, l'échantillon VII est exposé du 19 juin au 4 juillet à la lumière diffuse du jour (la conductance spécifique en courant alternatif atteint la valeur 1.10^{-6} U. P.), puis soumis à nouveau à l'action du courant continu dans les mêmes conditions qu'avant l'exposition. Les résultats sont représentés dans les trois dernières colonnes du

Tableau XVIII (pour ne pas charger la figure 23, je ne les ai pas reportés sur le graphique). Les courants limites sont du même ordre, sous tension égale, que ceux qui furent trouvés avant l'exposition; ils sont même légèrement plus faibles, mais la différence n'est pas assez grande pour qu'on puisse l'attribuer à une cause précise.

Dans les conditions de cette expérience, contrairement à ce qui a été trouvé sur l'échantillon V, les produits de la réaction chimique n'influent pas sur la conductibilité limite, ils sont vraisemblablement éliminés par électrolyse. Ce résultat a déjà été trouvé à propos de l'échantillon IV (voir n° 31).

TABLEAU XVIII.

H en volts : cm.	C en 10^{-6} amp : cm ² .	T.	C après exposition.
440	0,38	6 ¹	"
880	0,65	3	0,80
1320	1,27	5	"
1760	1,52	4	"
2200	1,92	2	"
2640	1,79	2	1,51
3520	1,83	5	1,52
4400	2,37	2	1,69
6160	2,55	4	1,92

Température : 18°-22°.

38. DISCUSSION ET CONCLUSIONS. — La conductibilité limite, à laquelle conduit l'action prolongée d'un courant continu, peut-elle être considérée comme une propriété spécifique du liquide? Évidemment non. Les divergences entre les observations faites sur les différents échantillons montrent l'influence indubitable de l'origine d'un produit sur sa conductibilité limite.

Les résultats précédents conduisent aux réflexions et conclusions suivantes :

1° La zone d'indépendance partielle du courant et du champ, ainsi que le phénomène disruptif se retrouvent toujours, bien que, d'un échantillon à l'autre, ils se manifestent dans des conditions d'intensité et de champ différentes.

2° A champ constant, dans un liquide donné, les courants limites diminuent quand la distance des électrodes augmente.

3° Quel rôle jouent les produits de la réaction photochimique dans la conductibilité limite? L'expérience nous apporte à ce sujet des renseignements en apparence contradictoires. Dans les observations relatives aux échantillons II, III, IV, VI et VII, les produits de la réaction photochimique n'ont pas d'influence sensible. En effet :

a. II contenait initialement une quantité notable de ces produits, IV n'en contenait que peu ou pas du tout. Les régimes limites correspondants sont du même ordre de grandeur.

b. L'échantillon III conduit aux mêmes limites à deux époques différentes, alors qu'il a été dans l'intervalle soumis maintes fois à l'action de la lumière (*voir* n° 31).

c. Les limites correspondant à VI et VII non insolés sont nettement supérieures aux autres, quoique ces échantillons n'aient contenu qu'extrêmement peu ou pas du tout des produits en question; l'échantillon VII insolé conduit à des limites très voisines des limites antérieures à l'insolation.

Il en est tout autrement dans le cas de l'échantillon V où les courants limites sont considérablement plus élevés après l'insolation du récipient qu'avant, et où la persis-

tance de l'effet négatif, même après 15 jours d'entretien du courant, est en contradiction avec une élimination complète des produits de la réaction photochimique. Ce fait d'ailleurs n'est pas isolé et s'est produit également sur l'échantillon IV. La distance des électrodes étant de 15^{mm}, le champ appliqué, après une longue insolation, étant de 117 volts : cm, la nouvelle densité de courant limite fut 10 fois supérieure à celle qui correspondait au même champ avant l'insolation. Si l'on remarque que, dans ces deux observations, le champ conserve une valeur relativement faible (il reste inférieur à 960 volts : cm dans le cas de l'échantillon V) et que les champs sont beaucoup plus élevés là où l'élimination complète des produits a été constatée, on conclura que la purification électrique ne peut se faire qu'en employant des champs assez élevés.

4° Les divers régimes ci-dessus ont un grand nombre de caractères communs, mais chaque échantillon conserve une personnalité très nette. La plus grosse part des courants résiduels observés doit donc être attribuée à la présence de petites quantités de matières étrangères. Or, les produits de la réaction photochimique n'ont pas d'action sur les courants limites pour des tensions assez élevées : il faut, en conséquence admettre la présence d'impuretés autres, provenant, par exemple, soit de la paroi des récipients, soit du procédé de préparation lui-même. Il semble bien d'ailleurs que des traces de matières étrangères entraînées pendant la préparation jouent un rôle particulièrement important : Les courbes relatives aux échantillons II et IV d'une part, aux échantillons V, VI et VII d'autre part, constituent, en effet, deux groupes nettement séparés, où les conductibilités limites, du même ordre de grandeur dans un même groupe, diffèrent notablement d'un groupe à l'autre ; le groupe correspondant aux conductibilités limites les plus faibles ne contient que

les échantillons extraits de siphons Pictet ⁽¹⁾, l'autre groupe contient tous les échantillons préparés par action du mercure distillé sur $\text{SO}^4 \text{H}^2$. C'est là la seule cause possible de divergence systématique.

La divergence entre les résultats relatifs aux échantillons VI et VII, contenus respectivement dans du verre d'Iéna et du verre de Thuringe, semble à première vue en faveur d'une action spécifique de la paroi des récipients. Mais si l'on remarque que l'ampoule VI est en verre de Thuringe, comme les ampoules II et IV, on ne peut s'empêcher de rejeter cette hypothèse : l'excès des courants limites relatifs à VII sur ceux qui correspondent à VI, s'il était dû à l'action du verre, ne devrait jamais être supérieur aux courants limites obtenus avec les échantillons du premier groupe. La figure 23 montre que ce n'est pas le cas, et nous conduit à penser que la préparation simultanée des deux échantillons VI et VII ne les a pas amenés à des états chimiques identiques.

Il eût été intéressant de mettre le rôle des parois plus nettement en évidence que ne l'ont fait les expériences que je viens de citer. J'ai déjà dit l'insuccès des essais dans lesquels j'ai tenté de réaliser un appareil métallique d'observation, des essais d'un autre genre n'ont pas mieux réussi : j'ai fait construire en effet par G. Berlemont, sur le modèle du récipient représenté figure 9, une ampoule de quartz munie d'électrodes de platine soudées directement au quartz par le procédé que ce constructeur a récemment imaginé. Malheureusement, à l'usage, cet appareil n'a pas donné satisfaction. La soudure directe du platine au quartz, procédé Berlemont, parfaitement étanche lorsqu'elle est noyée dans du mercure,

(1) Le SO^2 pur Pictet est préparé par action du soufre en fleur sur l'acide sulfurique.

comme c'est le cas dans les lampes à mercure ⁽¹⁾, se laisse à la longue traverser par les liquides sous pression, tels que SO_2 et NH_3 ; en outre, le tour de main qui permet de les réaliser, et sur lequel il serait indiscret d'insister, souille le quartz, au voisinage de la soudure, de matières que le lavage ne peut pas éliminer, mais qui se dissolvent lentement dans les liquides que j'étudiais.

5° L'observation que j'ai citée à propos de l'échantillon V après insolation (n° 37) montre bien que les anomalies de conductibilité limite, doivent être attribuées aux impuretés. Dans cette expérience en effet, le courant est dû pour la plus grande part aux produits de la réaction photochimique; or, les courants limites sont indépendants de la tension entre 352 et 960 volts.

6° Est-il possible de préciser le mécanisme de ces courants limites? l'irrégularité du phénomène se prête mal au contrôle expérimental d'hypothèses précises, mais il me semble que les documents précédents apportent de fortes présomptions en faveur du mécanisme imaginé par Warburg, et exposé au n° 8 : les régimes limites correspondraient à un équilibre, entre la diffusion et les cheminements d'origine électrique auxquels prennent part les matières étrangères contenues dans le liquide. Bien que la théorie de Warburg soit certainement incomplète, je crois qu'elle est dans le sens de la vérité : en dehors de ce fait fondamental qu'elle permet de concevoir l'existence de courants indépendants du champ, et dont l'intensité dépend de l'état initial de liquide (n° 8), elle s'accorde avec les caractères généraux des conductibilités anormales que je viens de décrire :

a. Le rôle fondamental des impuretés dans le mécanisme du courant limite n'est pas douteux; or l'existence

(1) C'est à la construction de ces lampes que M. Berlemont applique normalement son procédé.

même d'un régime limite prouve qu'un retour en arrière annule constamment le cheminement électrolytique des impuretés qui, sans cela, devraient disparaître.

b. Qu'on supprime le courant après avoir atteint un régime limite, le transport électrique seul cesse, alors que la régression par diffusion se poursuit : celle-ci ne peut que ramener le liquide vers son état initial, c'est-à-dire augmenter sa conductibilité : c'est le phénomène que j'ai désigné sous le nom d'*accroissement spontané* de la conductibilité en l'absence du courant (n° 13, b).

c. L'action unilatérale des variations de température (n° 14, d) se conçoit aisément si l'on pense qu'une variation de température ne peut s'obtenir sans créer dans le liquide des remous et des courants de convection : il en résulte alors une modification de la distribution des concentrations, un retour des impuretés vers les régions les plus épurées du liquide, et par suite un accroissement de courant qui ne peut disparaître que lentement sous l'action du transport électrique.

d. L'inégalité des courants limites correspondant à des tensions égales et de signes contraires, enfin, peut s'expliquer si l'on pense que les phénomènes de diffusion et de convection doivent être nécessairement influencés par la forme géométrique du vase entier qui contient le liquide et non pas seulement par la forme des électrodes. Même dans le cas où le champ paraît devoir être symétrique, les ampoules employées ont toujours été dans leur ensemble dissymétriques.

Les phénomènes disruptifs restent malheureusement complètement en dehors de la théorie de Warburg. Je crois qu'il serait imprudent, dans l'état actuel de la question, de formuler à leur sujet des hypothèses précises.

7° En terminant, il me paraît utile de résumer les résultats numériques de l'étude précédente. Les résultats essentiels sont les suivants :

Conductance spécifique apparente en U. P. (15°-20°).

SO ² distillé à la lumière, valeur moyenne.....	10 ⁻⁷	} Courant alternatif.
SO ² exposé longtemps au jour, valeur moyenne..	10 ⁻⁶	
SO ² rectifié dans l'obscurité, valeur moyenne....	5.10 ⁻⁹	
SO ² préparé par SO ³ H ² + Hg et purifié électriquement :		
Valeur moyenne entre 0 et 1500 volts : cm...	1.10 ⁻⁹	} Courant continu.
Valeur minima (6000 volts : cm.)	1,1.10 ⁻¹⁰	
SO ² Pictet purifié électriquement :		
Valeur moyenne entre 0 et 1500 volts : cm...	2.10 ⁻¹⁰	
Valeur minima (5870 volts : cm.).....	1,8.10 ⁻¹¹	

Note sur la conductibilité électrique des solutions étendues de S et SO³ dans SO².

39. M. Jaffé (¹) a récemment montré que des solutions diluées d'oléate de plomb dans l'hexane extrêmement pur présentent une conductibilité anormale : le courant devient sensiblement indépendant de la tension pour un champ assez élevé (1000 volts : cm environ) : il se sature; M. Jaffé a montré en outre que le courant de saturation est sensiblement proportionnel à la distance des électrodes, de sorte que les ordonnées des courbes qui représentent le courant en fonction du champ, pour diverses distances, augmentent avec la distance des électrodes. Cette propriété est bien connue dans le cas des courants d'ionisation dans les gaz, et a conduit M. Jaffé à admettre une ionisation spontanée du corps dissous dans le solvant, dont la conductibilité propre est négligeable devant celle que provoque la présence de l'oléate de plomb. Enfin les champs employés dans cette expérience sont du

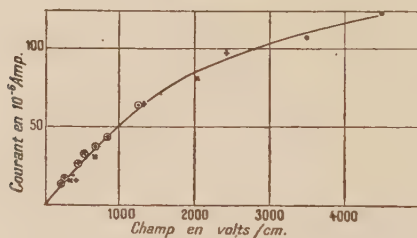
(¹) JAFFÉ, *Ueber einen Fall von elektrolytischen Sättigungstrom* (Wied. Ann., t. XXXVI, 1911, p. 25).

même ordre, les courants seulement dix fois plus faibles, que ceux auxquels j'ai eu moi-même affaire.

J'ai déjà montré d'autre part que SO^2 contenant en solution des traces de $\text{SO}^3 + \text{S}$ constitue un conducteur anormal dans lequel le courant a également tendance à se saturer. Disposant d'un récipient à électrodes mobiles, il m'a paru utile de rechercher comment la conductibilité de ces solutions dépend de la distance des électrodes. Le résultat est très net : le courant, à champ constant, est indépendant de la distance des électrodes ainsi que le montrent les résultats suivants :

Le récipient IV est exposé environ 1 heure à la lumière de l'arc ; le courant augmente, puis diminue à l'obscurité. Quand le courant ne varie plus trop vite (il était toutefois encore de 100 fois supérieur au courant limite à

Fig. 24.



l'obscurité), on observe le courant en fonction du champ pour diverses distances d'électrodes. Les résultats, contenus dans le Tableau XIX, sont représentés sur la figure 24. Tous les points se rangent sur une seule et même courbe :

TABLEAU XIX.

Distance des électrodes.	H en volts:cm.	I en 10 ⁻⁶ amp.	Distance des électrodes.	H en volts:cm.	I en 10 ⁻⁶ amp
mm	{ 4540	100	mm	{ 1215	51,6
2,5...	{ 3510	87,6	9,4...	{ 657	30,1
	{ 351	14,3		{ 188	11,3
	{ 2420	78,2		{ 745	35,6
4,7...	{ 1310	52,2	15,3...	{ 402	21,7
	{ 374	17		{ 230	13,6
	{ 2020	65,3		{ 497	26,6
5,6...	{ 625	24,2	22,9...	{ 269	15
	{ 313	13,1			

Les conclusions de M. Jaffé relatives aux solutions d'oléate de plomb ne sont pas applicables au cas présent.

CHAPITRE V.

Éther éthylique et ammoniac liquide.

40. INTRODUCTION. — Étant donnée l'analogie de mes observations relatives à l'anhydride sulfureux liquéfié et de celles de M. Schröder relatives à l'éther éthylique, il m'a semblé utile de répéter les mesures de cet auteur. Mes résultats confirment les doutes que j'ai émis sur la pureté des échantillons d'éther réalisés par M. Schröder.

L'ammoniac liquide fait partie de la série de liquides à pouvoir ionisant élevé que je me suis proposé de soumettre à l'action d'un courant continu. Comme pour l'anhydride sulfureux et l'éther, le passage d'un courant continu fait baisser la conductibilité de ce liquide.

J'ai fait porter les observations sur deux échantillons de chacun de ces deux liquides.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Premier échantillon (1).

41. J'ai observé cet échantillon dans un récipient aussi identique que possible à celui qu'a employé M. Schröder, et pour lequel la constante des électrodes était égale à 0,047 U. P. (la constante du récipient employé par M. Schröder était égale à 0,0625 U. P.).

Produit employé, purification et remplissage. — J'ai pris comme point de départ de l'éther absolu pur Poulenc conservé préalablement pendant 1 mois sur du sodium métallique dans un flacon bien bouché. L'appareil de remplissage comportait quatre distillations fractionnées successives dans le vide, les deux premières étant effectuées sur des fragments de sodium fraîchement découpés dans un gros fragment de sodium commercial.

Résultats. — La conclusion de cette expérience est la suivante : L'appareil d'observation ne comportait pas un isolement électrique suffisant pour permettre l'étude de la conductibilité électrique extrêmement faible de cet échantillon.

Le galvanomètre Hartmann et Braun manquant de sensibilité, j'ai dû le remplacer par un électromètre à quadrants (méthode de vitesse de déviation). D'autre part, afin de réduire au minimum les défauts d'isolement du récipient de verre, celui-ci fut plongé dans une cuve d'huile de paraffine bouillie, après avoir été lavé extérieurement au mélange chromique, à l'eau, à l'alcool et l'éther. Malgré ces précautions, les défauts d'isolement provoquaient un courant de fuite toujours irrégulier et du même ordre que le courant qui traversait l'éther. J'ai

(1) J. CARVALLO, *C. R. Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 1144.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES LIQUIDES PURS. 101
 pu néanmoins faire l'observation suivante :

Tension appliquée entre électrodes.....	425 volts
Courant de fuite, le tube étant vide au moment où il va être rempli ⁽¹⁾	$2,8.10^{-11}$ amp.
Courant total au moment où il vient d'être rempli.....	$12,1.10^{-11}$ »
Le même courant total après 16 heures d'en- tretien du courant.....	$5,1.10^{-11}$ »

Le courant sous 425 volts est égal au début environ à 10^{-10} ampère et semble diminuer avec le temps. Il fut malheureusement impossible de pousser plus loin les observations en raison de l'irrégularité du courant de fuite.

La conclusion, alors, se dégage de la simple comparaison de ces résultats et de ceux de M. Schröder. Dans les mêmes conditions, cet auteur trouve, sous la tension de 425 volts, aux époques 2 heures et 252 heures, des densités du courant de

$$43.10^{-10} \text{ amp} : \text{cm}^2 \text{ et } 9.10^{-10} \text{ amp} : \text{cm}^2,$$

c'est-à-dire des intensités totales de

$$206.10^{-10} \text{ ampère et } 48.10^{-10} \text{ ampère } (2).$$

(¹) Le récipient à électrodes étant accompagné d'un récipient de réserve comme l'indique la figure 9, il était possible à n'importe quel moment de mesurer le courant dû aux défauts d'isolement : il suffisait de faire passer tout le liquide dans l'ampoule de réserve et d'observer le courant qui passait d'une électrode à l'autre. Cette observation faite, on remplissait le récipient de mesure par distillation en élevant la température de l'ampoule de réserve.

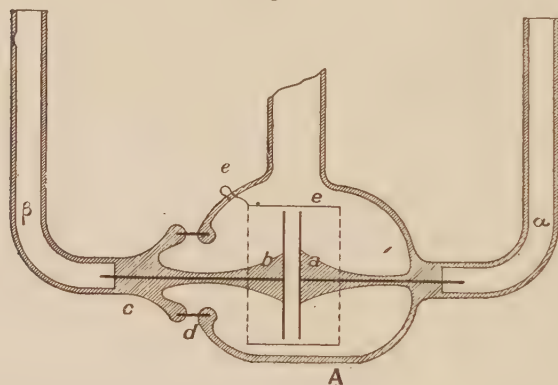
(²) Par suite d'une obscurité du Mémoire de M. Schröder, j'avais pris dans ma Note aux *Comptes rendus*, pour courant total, d'après Schröder, ce qui n'est que la densité de courant. Le courant total s'obtient en multipliant la densité de courant par la surface des électrodes qui avait pour valeur $4\text{cm}^2,8$.

La conductibilité initiale est plus de 200 fois supérieure à celle de l'échantillon que j'ai préparé. Enfin, l'intensité minima 48.10^{-10} ampère est 48 fois plus grande que la valeur initiale du courant dans mon expérience.

Deuxième échantillon.

42. RÉCIPIENT DE MESURE. — Pour éliminer les défauts d'isolement du verre, j'ai eu recours à l'ingénieux dispositif de protection électrostatique imaginé par M. Dunoier ⁽¹⁾ et utilisé déjà par M. Henriot ⁽²⁾. Le récipient de mesure est représenté figure 25.

Fig. 25.



Une ampoule de verre A porte deux électrodes constituées par deux disques de platine de 2^{cm} de diamètre distants de 2^{mm} environ; l'électrode *a* est soudée directement à la paroi de l'ampoule; l'électrode *b*, au contraire, traverse une perle de cristal *c* qui forme le fond d'un petit

⁽¹⁾ DUNOIER, *Conductibilité des vapeurs de métaux alcalins* (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 8^e série, t. XXVII, 1912, p. 494).

⁽²⁾ HENRIOT, *Rayons émis par les métaux alcalins* (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 8^e série, t. XXV, 1912, p. 377).

cyindre de platine d soudé d'autre part à la paroi de l'ampoule A; des tubes verticaux α et β forment godets et permettent d'assurer les contacts avec un peu de mercure. Enfin l'ensemble des deux électrodes a , b est contenu à l'intérieur d'une sorte de cage cylindrique en toile de platine e fixée au verre au moyen du fil e' :

$$A = 0,0402 \text{ U.P.}$$

Méthode de mesure. — Il s'agit toujours de suivre en fonction du temps les variations du courant produit par des tensions connues. Le courant est mesuré au moyen de la méthode électrométrique dite *de vitesse de déviation*.

L'électrode b communique avec la paire de quadrants isolable d'un électromètre à quadrants par un conducteur muni de protections électrostatiques réunies en permanence au sol; l'électrode a est reliée en permanence à l'un des pôles d'une batterie d'accumulateurs dont l'autre pôle est au sol. Enfin d et e sont contamment au sol. On sait qu'il suffit d'isoler du reste du circuit la paire de quadrants qui communique en permanence avec b , et d'observer la vitesse de déviation de l'aiguille de l'électromètre, pour obtenir une mesure de l'intensité qui passe entre les électrodes a et b . J'ai indiqué à la page 26 les constantes de l'électromètre que j'ai employé.

Enfin, avant d'effectuer les mesures, je me suis assuré que le montage satisfaisait aux conditions de bon fonctionnement suivantes :

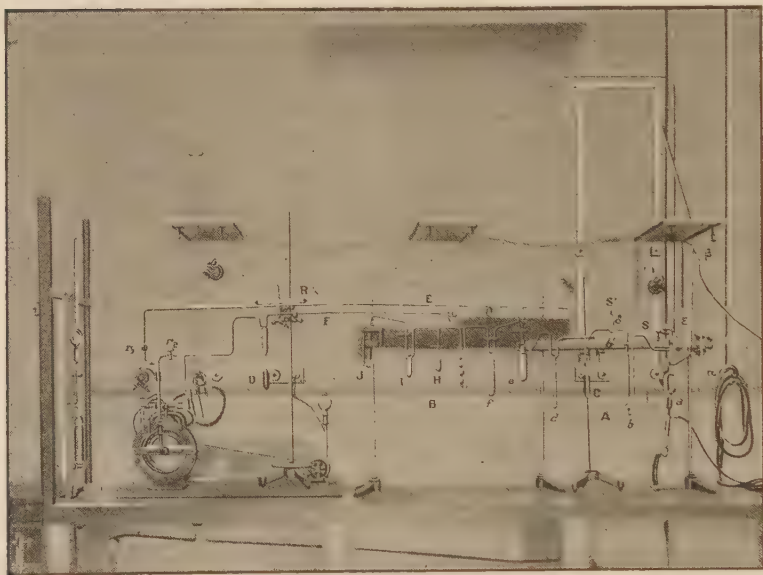
1° Le tube étant vide, on donne à l'électrode a un potentiel très élevé; l'aiguille de l'électromètre reste rigoureusement au zéro lorsqu'on isole des autres conducteurs le plateau b et la paire de quadrants qui lui est liée.

2° On isole des autres conducteurs le plateau b et la paire de quadrants qui lui est liée, puis on donne à ce conducteur une charge suffisante pour provoquer une

forte déviation de l'aiguille de l'électromètre; cette charge doit se conserver et le spot rester fixe. Cette dernière condition dépend essentiellement de l'isolement qui sépare le plateau *b* du tube de garde *d*, elle n'est satisfaite que si la surface extérieure de la perle de cristal *c* est très propre et parfaitement sèche; pour cette raison, avant chaque mesure, on dirigeait sur la perle un courant d'air sec et légèrement chauffé; cette précaution s'est montrée suffisante.

43. REMPLISSAGE. — Ce remplissage constitue l'un des plus soignés que j'aie effectués dans le cours de ce travail;

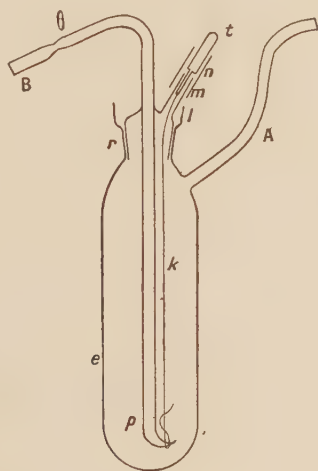
Fig. 26.



j'en donnerai, pour cette raison, une description assez complète. La figure 26 représente l'appareil de remplissage dans son ensemble. Il se compose de deux parties A

et B, respectivement en verre d'une seule pièce, ajustées l'une à l'autre par un rodage situé à la partie supérieure du récipient *e* et représenté en détail sur la figure 27.

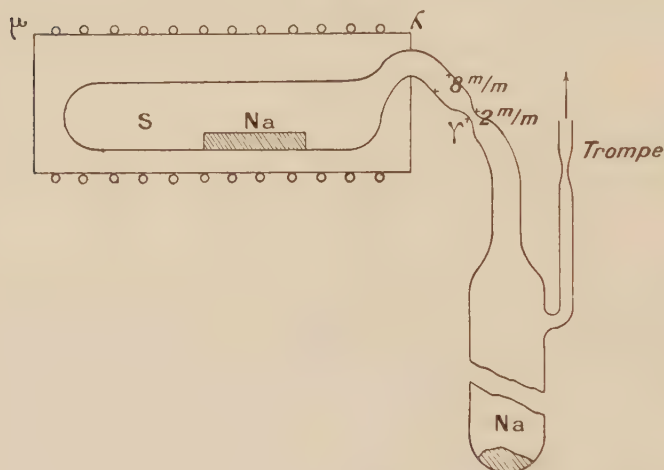
Fig. 27.



B se termine par un tube recourbé θp effilé à sa partie inférieure *p*, et traversant le bouchon *r* rodé sur le goulot du flacon tubulé *e*; ce rodage ne doit pas être graissé et son étanchéité est assurée au moyen d'une coupelle *l* dans laquelle on verse quelques gouttes de mercure. Le bouchon porte en outre une tubulure *m* à l'intérieur de laquelle pénètre une petite tige de verre *t*; à l'extrémité de *t* est soudé un fil de platine *k*, et un tube de caoutchouc mince *n* forme joint étanche et flexible entre *t* et *m*; celui-ci constitue le seul élément de l'appareil qui ne soit pas en verre. Ce dispositif sert à casser la pointe *p* au moment voulu : il suffit pour cela de tirer légèrement sur *t*. Les deux parties A et B sont d'abord construites et lavées séparément, puis ajustées l'une sur l'autre et reliées par des canalisations E et F, munies de robinets r_1 et r_2 à une pompe à mercure (de Gaede). La canalisation F

porte un tube à décharges électriques R destiné à observer le degré de vide obtenu avec la pompe et une ampoule D contenant du charbon de bois. Enfin la fraction A porte deux tubes S et S' horizontaux représentés en détail figure 28 qui servent à distiller du sodium

Fig. 28.



dans l'ampoule *a* et dans la boule *b'*. L'introduction de l'éther se fait par la partie inférieure α du tube vertical $\alpha\beta$; celui-ci est à cet effet étiré en forme de pointe qu'il suffit, alors que A est vidé à la pompe, de casser dans un récipient plein d'éther.

L'ordre des opérations a été le suivant :

1° *Nettoyage de A et B*, effectué comme pour les autres appareils déjà décrits et terminé avec de l'éther soigneusement distillé.

2° *Montage de l'ensemble*.

3° *Introduction du sodium*. — La fraction A sert à effectuer une première rectification du produit à purifier; je me suis astreint à l'effectuer sur du sodium parfaitement propre : à cet effet, avant de faire arriver l'éther

dans l'appareil, on y introduit par distillation du sodium en a et en b' . Cette opération nécessite les manœuvres suivantes : On introduit en S et S' des fragments de sodium, puis on ferme le fond de ces tubes S et S' au chalumeau. On fait le vide à la pompe de Gaede et l'on chauffe S et S' au moyen d'un four électrique; le sodium distille et s'écoule dans a et b' ; puis, lorsque la quantité de sodium introduite est jugée suffisante, on sépare au chalumeau, en γ et δ , les deux tubes S et S' du reste de l'appareil ⁽¹⁾.

4° *Introduction de l'éther dans A.* — A étant complètement vidé à la pompe (vide de Crookes) et muni de son sodium, le robinet r_2 est fermé et la pointe α cassée dans un verre contenant l'éther à purifier, et au fond duquel on a placé une petite quantité de mercure très propre (Le produit initial est le même que dans la première série). L'éther montant par $\alpha\beta$ s'écoule dans l'ampoule a et, lorsque la quantité introduite est jugée suffisante, on élève le verre de manière à plonger la pointe α dans le mercure. Celui-ci s'élève dans la partie montante $\alpha\beta$ dont la longueur a été calculée de manière qu'il ne puisse atteindre le coude supérieur β . L'écoulement d'éther s'arrête, enfin on coupe au chalumeau un étranglement ϵ ménagé à cet effet sur le tube d'introduction : à aucun mo-

(1) Cette distillation de sodium est délicate et nécessite de grandes précautions pour que le scellement final puisse se faire à coup sûr. La figure 28 montre le détail de la forme que j'ai donnée à ces appareils à distillation et qui m'a conduit, après de nombreux insuccès, à des résultats excellents. Il est nécessaire que la condensation des vapeurs se fasse avant leur passage à travers γ , car ces vapeurs attaquent fortement le verre qui se brise alors invariablement lorsqu'on veut le fondre; afin d'éviter cet inconvénient, l'étranglement γ est maintenu nettement en dehors du four et abrité de la chaleur par un écran en amiante; il importe d'une part que l'étranglement soit assez grand pour laisser écouler facilement le sodium liquide qui se condense au-dessus et d'autre part assez étroit pour être coupé facilement au chalumeau; son diamètre interne avait 2^{mm}. Enfin, la distillation ne s'effectue qu'à condition de réaliser un vide très parfait dans l'appareil.

ment de l'air n'est entré dans l'appareil, et l'éther est rassemblé dans l'ampoule *a*.

5° *Première rectification.* — On plonge d'abord *c*, puis *d* dans un mélange de glace et de sel, *b* dans un bain à zéro et *a* dans un bain à 10° ou 15°. L'éther se rectifie : on recueille la tête en *c* qu'on sépare à la flamme, puis la partie moyenne en *d* et l'on abandonne la queue de la distillation dans *a* et *b* en scellant en ζ . Ceci fait, l'éther que contient *c* est solidifié en plongeant ce vase dans de l'air liquide, en même temps qu'on recommence à faire le vide en ouvrant *r*₂. Cette opération a mis en évidence dans l'éther recueilli une quantité notable de gaz permanent, vraisemblablement dû à l'action du sodium dont la surface a subi une altération très nette pendant la distillation : ce gaz est complètement éliminé en congelant plusieurs fois de suite le liquide jusqu'à ce qu'aucune bulle de gaz ne se forme plus dans le solide obtenu. Ceci fait, on réchauffe l'éther et on le distille finalement de *d* dans *e*.

6° *Introduction du liquide dans B.* — Pendant toute la durée des opérations précédentes, le vide est poussé aussi loin que possible à la pompe dans la deuxième partie B de l'appareil et toutes les parties de B sont chauffées avec un bunsen jusqu'à ce qu'un nouveau chauffage ne fasse plus baisser le vide. Pour terminer, on plonge D dans l'air liquide et scelle finalement en μ . On casse alors la pointe *p*, le liquide monte par *p* θ et remplit *f*; lorsque *f* est plein, on arrête l'écoulement en réchauffant légèrement *f* et l'on scelle en θ .

7° *Deuxième rectification.* — On effectue quatre distillations successives de *f* dans H, I, J, suivies de retour en arrière par écoulement et enfin une dernière rectification fractionnée conduit à une réserve qui est condensée en I. C'est ce liquide qui, distillé en J, constitue le liquide d'observation.

44. RÉSULTATS. — *a. Épuration sous tension constante.*
— Le tube est soumis en permanence à 1144 volts, le courant évolue de la façon suivante :

Époque.....	5 ^m .	1 ^j .	2 ^j .	3 ^j .	4 ^j .
Courant en 10^{-11} ampère....	12,1	7,7	6,35	5,40	4,64
Température (degrés).....	17	17	17	17	17

Époque.....	6 ^j .	7 ^j .	8 ^j .	9 ^j .	11 ^j .	12 ^j .
Courant en 10^{-11} amp....	3,9	3,5	3,2	3,2	3,1	3,06
Température (degrés)...	17	17	17	17	16	16

Le courant a atteint très sensiblement une limite après le douzième jour.

b. Courbe des courants instantanés. — Les résultats sont donnés par le Tableau XX et représentés sur la figure 29 par les courbes 1, 2, 3, 4.

TABLEAU XX.

V en volts.	Courant instantané en 10^{-6} aux époques			
	1 ^j .	2 ^j .	4 ^j .	11 ^j .
1144.....	7,70	6,25	4,65	3,10
880.....	5,25	4,25	3	2,06
616.....	3,29	2,24	1,85	1,34
352.....	1,61	1,16	0,98	0,67
176.....	0,74	0,52	0,42	0,30

Température : 15°-18°.

c. Courants limites. — Comme pour SO^2 , après que le régime limite sous 1144 volts est atteint, toute modification de la tension appliquée est suivie d'une lente variation de courant. Le Tableau XXI montre l'ensemble du phénomène; on applique au liquide, les unes à la suite des autres, les tensions suivantes :

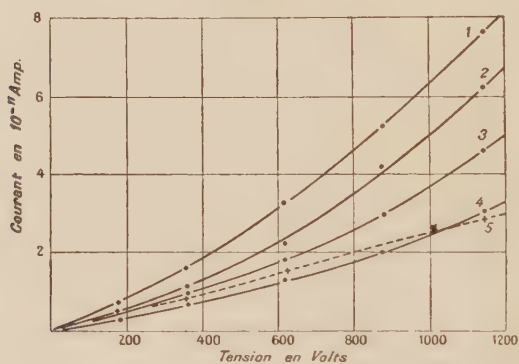
TABLEAU XXI.

Tension en volts.	Courant		T.
	initial.	limite.	
1144.....	"	3	3 ^j
626.....	1,27	1,56	40
1144.....	4,26	2,9	24
352.....	0,62	0,88	48
176.....	0,35	0,49	24
352.....	1,15	0,98	24
626.....	1,9	1,6	24

Température : 15°-18°.

Après une augmentation de tension, le courant traverse une période de décroissance, après une diminution de tension, le courant traverse une période de croissance.

Fig. 29.



Ces variations sont parfaitement régulières; elles sont surtout sensibles dans les trois ou quatre premières heures qui suivent la variation de tension, et semblent terminées après environ 24 heures. Les limites ainsi obtenues sont représentées sur la figure 29 par des signes +;

ils se classent très régulièrement sur une droite (courbe 5).

d. Régime limite en sens inverse. — La tension est inversée et 1144 volts sont maintenus pendant 13 jours sans interruption. Après 13 jours, le courant est tombé à la valeur

$$2,16 \cdot 10^{-11} \text{ ampère à } 16^{\circ},$$

légèrement inférieure à la limite $3 \cdot 10^{-11}$ obtenue dans le premier sens.

e. Action de la température. — Le liquide n'a pas cette sensibilité unilatérale aux brusques variations de température qui a été signalée pour SO^2 . A cause des difficultés qu'il y a à conserver un isolement suffisant, je n'ai pas pu étudier systématiquement l'action permanente de la température sur la conductibilité limite de l'éther.

45. CONCLUSIONS. — Les courbes des courants instantanés, loin de présenter le caractère de saturation signalé par M. Schröder sur l'éther et par moi-même sur SO^2 , présentent leur concavité vers l'axe des courants et les courants limites sont exactement proportionnels à la tension qui les produit. La conductance spécifique apparente limite indépendante de la tension a pour valeur, à 16° :

$$\begin{aligned} \gamma &= 10,5 \cdot 10^{-16} \text{ U. P., premier sens,} \\ \gamma &= 7,6 \cdot 10^{-16} \text{ U. P., deuxième sens,} \end{aligned}$$

Nous sommes donc loin des effets très compliqués qui nous ont arrêtés jusqu'à présent : le progrès effectué dans la préparation de cet échantillon a considérablement simplifié les phénomènes. Le fait que la conductance spécifique apparente limite dépend du sens du courant nous empêche encore d'attribuer ce résidu de conductibilité à l'éther rigoureusement pur.

Il est intéressant, pour apprécier la valeur de ces

résultats, de rappeler que le régime limite observé par M. Schröder sur un liquide qu'il croyait pur correspondait aux données suivantes :

Cond. spéc. en U. P. pour un courant très faible..	$1,47 \cdot 10^{-12}$
Cond. spéc. app. en U. P. pour un champ de 5730 volts : cm.....	$2,4 \cdot 10^{-13}$

Ces résultats se passent de commentaires et je me bornerai à tirer les conclusions suivantes :

Il est possible de préparer par des procédés non électriques des produits plus purs que ceux qu'a obtenus M. Schröder par épuration électrique. L'épuration électrique peut donc n'être que partielle et les expériences de M. Schröder, constituent un cas où les régimes de conductibilité limite sont indubitablement une manifestation des impuretés du liquide. Mes résultats, en outre, infirment l'hypothèse que M. Schröder pense avoir vérifiée et d'après laquelle les phénomènes disruptifs seraient dus à un arrachement de matières occluses dans les électrodes : dans ma deuxième expérience, en effet, les électrodes n'ont pas été purgées par chauffage dans le vide, comme ce fut le cas dans la deuxième expérience de M. Schröder, et, malgré cela, le courant est resté constamment d'un ordre de grandeur beaucoup inférieur à celui des courants disruptifs observés par M. Schröder. Les phénomènes disruptifs sont dus aux impuretés du liquide.

AMMONIAC LIQUIDE (1).

46. HISTORIQUE. — Il est inutile de rappeler les propriétés remarquables de l'ammoniac liquide en tant que solvant. La conductibilité électrique des solutions salines dans l'ammoniac a été étudiée par Cady (2)

(1) J. CARVALLO, *C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 1755.

(2) CADY, *The Journal of physical Chemistry*, novembre 1897.

et Legrand (1); le pouvoir ionisant de ce liquide est tout à fait du même ordre de grandeur que celui de l'eau comme le montre l'exemple suivant (Legrand):

Conductibilité moléculaire de :

Solution KI	$\frac{N}{100}$	dans NH^3 liquide . . .	178 U. P. à -32°
Id.		dans l'eau	116 U. P. à $+18^\circ$

Enfin, M. Legrand assigne à la conductibilité de l'ammoniac pur la valeur

$$\gamma = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ U. P. à } -32^\circ.$$

Mais cet auteur n'avait pas pris de précautions bien grandes pour garantir la pureté du produit qu'il a observé, se contentant de distiller une seule fois un échantillon commercial d'ammoniac liquide.

M. Frenzel (voir n° 5), d'autre part, faisant des efforts plus grands dans le sens de la pureté, assigne à l'ammoniac pur la conductance spécifique

$$\gamma = 1,33 \cdot 10^{-7} \text{ U. P. à } -79^\circ, 3.$$

Les deux échantillons d'ammoniac que j'ai étudiés ont été préparés dans le même récipient, mais le mode de préparation et la forme de l'appareil de purification ont varié d'une expérience à l'autre. Le récipient commun à ces deux séries avait une forme analogue à celle qui est représentée sur la figure 9 et ses parois étaient assez épaisses pour résister à la grande pression de vapeur de l'ammoniac liquide. (Électrodes : diamètre 15^{mm} ; distance $= 2^{\text{mm}}$; $A = 0,0815$ U. P.)

(1) LEGRAND, *Conductibilité électrique de certains sels dans l'ammoniac liquide*. Thèse, Paris, 1900.

Premier échantillon.

47. **REPLISSAGE.** — L'ammoniac est extrait par chauffage d'une solution d'ammoniac pure commerciale (Poulenc). Le gaz est séché au moyen d'une solution concentrée de KOH, puis d'une longue colonne de KOH anhydre et enfin condensé dans une ampoule refroidie par un mélange d'acétone et de neige carbonique; dans cette ampoule, avaient été disposés au préalable quelques fragments de sodium fraîchement coupé. L'ampoule une fois pleine d'une solution bleu foncé de sodammonium dans l'ammoniac est scellée et conservée 24 heures. Elle est enfin ouverte et ajustée au moyen d'un caoutchouc bien propre à l'entrée de l'appareil de remplissage définitif; celui-ci, conçu sur le même principe que les appareils qui ont servi à purifier SO_2 , comportait quatre distillations fractionnées successives dont la première fut encore effectuée sur du sodium métallique; le vide préliminaire correspondait aux rayons cathodiques.

RÉSULTATS. — Je résumerai les observations dans l'ordre où elles ont été effectuées.

a. Courant en fonction du temps sous 88 volts. — Température, 16° - 17° :

Époque.....	1 ^m .	2 ^m .	6 ^m .	10 ^m .	3 ^b .	20 ^b .	26 ^b .	48 ^b .
I en 10^{-6} ampère.....	42	33	37	37	42	7,1	6,4	4,8
γ en 10^{-9} U. P.....	39	31	34	34	39	6,6	5,9	4,5

Le courant oscille constamment autour d'une valeur moyenne indiquée par le Tableau précédent; l'amplitude de ces oscillations est égale à environ 5 pour 100 de cette valeur moyenne et leur période est d'environ 1 minute.

La conductance spécifique apparente tend donc vers une limite égale sensiblement au dixième de la conductance spécifique apparente initiale; cette limite est

atteinte à peu près en 48 heures et, contrairement à ce qui se passait pour SO^2 , la baisse du courant ne se fait sentir que plusieurs heures après le début de l'expérience.

b. Courant limite sous 1220 volts. — J'ai élevé progressivement la tension précédente jusqu'à 1220 volts. Chaque augmentation de tension est suivie d'une diminution régulière du courant en fonction de temps. Finalement, la dernière augmentation de tension, de 880 à 1220 volts, est suivie de l'évolution suivante :

Époque.....	1 ^m .	30 ^m .	3 ^h .	26 ^h .	41 ^h .
Courant en 10^{-6} ampère.....	10	8,5	8,15	5,8	5,7
Température (degrés).....	13	13,8	14	14	13,8

Cette nouvelle limite $5,7 \cdot 10^{-6}$ ampère est fort peu différente de celle qui fut précédemment trouvée sous 88 volts.

c. Courants instantanés en fonction de la tension. — Cette expérience correspond au régime limite sous 1220 volts; elle a été conduite comme il a été dit pour SO^2 . Température, $13^{\circ}\text{--}14^{\circ}$:

Tension en volts.....	1220	1056	880	696	392
Courant en 10^{-6} ampère..	5,7	4,5	3,7	2,9	2,4

La courbe I de la figure 30 représente ces résultats.

d. Courants limites en fonction de la tension. — Comme pour SO^2 , chaque variation de tension est suivie d'une évolution lente du courant dont la durée est voisine de 24 heures. Le Tableau XXII donne la valeur des courants limites obtenus pour diverses tensions; ces courants, représentés sur la figure 30, oscillent encore constamment autour d'une valeur moyenne qui figure seule dans le Tableau, l'amplitude de ces oscillations atteignant environ 5 pour 100 de la valeur moyenne. Quoique assez irréguliers et infidèles, les courants limites sont à peu près indépendants de la tension au delà de 500 volts; en

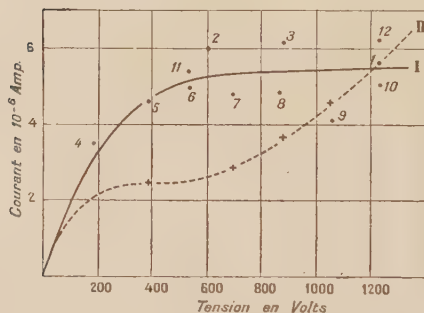
outre la différence entre les courants limites et les courants instantanés est considérable.

TABLEAU XXII.

N ^{os} .	V en volts.	Courant en 10^{-6} ampère	
		initial.	limite.
1.....	1220	"	5,7
2.....	610	2,3	6
3.....	870	6,3	6,1
4.....	174	4,8	3,5
5.....	392	7,1	4,6
6.....	522	6,1	5
7.....	697	5,1	4,8
8.....	870	5,3	4,8
9.....	1044	6	4,1
10.....	1220	5,2	4,9
11.....	522	1,8	5,4
12.....	1220	8,4	6,2

Température : 14° - 15° .

Fig. 30.



En ce qui concerne les variations de courants consécutifs des changements de tension appliquée, on voit que, en général, le courant limite est inférieur au courant initial lorsque la tension vient d'être élevée, supérieur dans le cas contraire, mais les variations qui conduisent aux valeurs limites sont compliquées et irrégulières,

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES LIQUIDES PURS. 117

comme le montrent les deux observations suivantes où les conditions étaient les mêmes.

La tension passe de 1220 à 610 volts, le courant prend les valeurs suivantes :

Époque.....	1 ^m .	30 ^m .	4 ^h .	15 ^h .	18 ^h .	24 ^h .	48 ^h .	53 ^h .
Courant en 10^{-6} amp..	2,3	2,5	3,1	4,7	5,8	5,9	6,3	6

La tension passe de 1220 à 528 volts :

Époque.....	1 ^m	35 ^m .	5 ^h .	7 ^h .	24 ^h .	48 ^h .	62 ^h .	72 ^h .	86 ^h .
Courant en 10^{-6} amp.	1,8	2,9	7,1	8	5,7	4,9	5,3	5,9	5,4

Dans le premier cas, le courant augmente régulièrement tandis que, dans le second, il passe par un maximum et n'atteint sa valeur limite qu'après plusieurs oscillations.

e. Action de la température. — Elle est unilatérale comme dans le cas de l'anhydride sulfureux. Les courants limites sont sensibles aux variations brusques de température, même lorsqu'elles ne dépassent pas 2° ou 3° et quel que soit le signe de cette variation de température, le courant augmente considérablement; cet accroissement ne disparaît que très lentement. Exemple :

Tension appliquée.....	1220 volts
Variation de température...	—3°
Courant avant.....	$8,3 \cdot 10^{-6}$ ampère
Courant après.....	$15 \cdot 10^{-6}$ ampère

f. Nouvelle distillation. — Le liquide sur lequel ont porté les expériences précédentes est ramené par écoulement dans l'ampoule de réserve B puis redistillé. Le nouveau liquide donne des effets de même nature que le premier; je citerai entre autres les résultats suivants :

Courant limite sous 1220 volts (le courant passant dans le même sens que précédemment).	$3,97 \cdot 10^{-6}$ à 14°
Courant limite sous 1220 volts (le courant passant en sens inverse).....	$6,25 \cdot 10^{-6}$ à 14°,5

Le premier nombre est nettement inférieur à la limite $5,5.10^{-6}$ obtenue pour la même tension avec le premier distillat; le deuxième montre que le courant limite dépend essentiellement du sens de la tension appliquée.

Deuxième échantillon.

48. **REPLISSAGE.** — Le récipient qui a servi aux études précédentes est vidé et rempli d'un nouvel échantillon; la préparation ne diffère de celle de l'échantillon précédent qu'en ce que l'ammoniac est obtenu par action d'une solution de potasse pure concentrée sur du sulfate d'ammonium commercialement pur, et qu'en ce que l'appareil de distillation comportait des tubes à boules (trois distillations successives).

RÉSULTATS. — A. *Courant en fonction du temps sous 176 volts.* — Température 17° - 19° :

Époque.....	2 ^m .	9 ^m .	40 ^m .	1 ^h 30 ^m .
I en 10^{-6} ampère.....	813	1500	1460	1300
γ en 10^{-9} U. P.....	377	695	677	602
Époque.....	16 ^h .	18 ^h .	26 ^h .	50 ^h .
I en 10^{-6} ampère.....	143	47	18	3,4
γ en 10^{-9} U. P.....	66,2	21,8	8,34	1,57

La conductibilité initiale est environ 10 fois plus élevée que celle de l'échantillon précédent et subit une augmentation notable et rapide dans les premiers instants; par contre, elle ne tarde pas à diminuer et à atteindre une valeur voisine de celle de la conductibilité limite obtenue pour la même tension avec le premier échantillon. Enfin, le courant ne subit plus les variations à courtes périodes que j'ai observées sur l'échantillon n° 1.

B. *Courant limite sous 1220 volts.* — Après avoir subi pendant 8 jours des tensions progressivement croissantes,

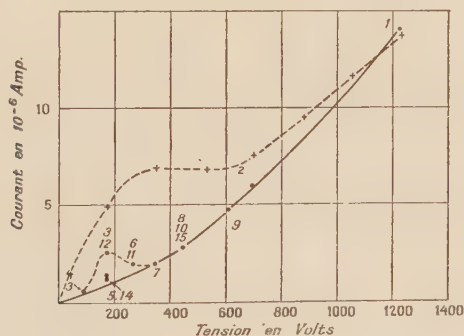
le liquide est soumis à 1220 volts; le courant atteint en définitive la valeur limite

$$14,1 \cdot 10^{-6} \text{ ampère à } 18^{\circ}\text{--}20^{\circ}.$$

C. *Courants limites en fonction de la tension.* — Les résultats des mesures sont donnés par le Tableau XXIII et représentés par la figure 31; les observations y sont numérotées dans l'ordre où elles ont été effectuées et T représente la durée pendant laquelle la constance de chaque limite a été effectivement observée. Les phénomènes sont beaucoup plus réguliers que ceux qui ont été obtenus dans les mêmes conditions avec le premier échantillon, et ils en diffèrent notablement. Il me paraît utile de souligner les faits suivants :

a. Sauf pour les tensions voisines de 200 volts, les courants limites se reproduisent fidèlement chaque fois qu'on redonne la même valeur à la tension. Pour les tensions

Fig. 31.



voisines de 200 volts le courant peut présenter deux valeurs différentes, séparément fidèles suivant que la tension est atteinte par valeurs croissantes ou décroissantes. Les limites les plus faibles se rangent sur le prolongement de la courbe des courants limites correspondants aux tensions plus fortes.

TABLEAU XXIII.

N ^{os} .	V en volts.	Courant en 10^{-6} ampère		T. J
		initial.	final.	
1.....	1220	11,2	13,8	2
2.....	697	8,5	5,9	2
3.....	174	3,1	2,26	1
4.....	87	1,9	0,5	2
5.....	174	1,05	1,12	1
6.....	261	1,6	1,92	1
7.....	348	2,23	1,95	1
8.....	440	2,4	2,7	1
9.....	610	3,75	4,7	1
10.....	440	3,8	2,8	1
11.....	261	2,1	2	1
12.....	174	1,5	2,5	3
13.....	87	1,8	0,55	2
14.....	174	0,9	1,35	4
15.....	440	2,4	2,68	1

Température : 19°-25°.

b. Abstraction faite de l'observation 12, le courant augmente après une augmentation de tension et diminue après une diminution de tension. Cette marche est inverse de celle que nous avons trouvée le plus souvent pour SO^2 , l'éther et l'échantillon d'ammoniac n° 1; d'ailleurs, les courbes des courants instantanés s'écartent ici de la courbe des courants limites encore plus que dans toutes les autres observations déjà citées. La courbe pointillée de la figure 31 représente une telle courbe, correspondant à un régime sous 1220 volts : substituant à 1220 volts des tensions inférieures qu'on ne maintient chacune que pendant une minute, on obtient les intensités suivantes :

V en volts	1220	1055	880	704	528	352	176
I en 10^{-6} amp....	13,7	11,6	9,6	8,5	7,8	7,8	4,9

Ici encore, dans un domaine assez large, le courant est indépendant de la tension.

c. L'action de la température est tout à fait différente de celle qui a été signalée sur le premier échantillon. Le courant limite diminue régulièrement quand on abaisse la température du liquide et revient à sa valeur primitive quand on revient à la température initiale. Je citerai les deux observations suivantes :

Tension en volts.	Température.	Courant.
261	$t_1 = + 25^{\circ} \dots\dots$	$i_1 = 1,8 \cdot 10^{-6}$ amp.
	$t_0 = - 75^{\circ} \dots\dots$	$i_0 = 0,21 \cdot 10^{-6}$ »
87	$t_1 = + 20^{\circ} \dots\dots$	$i_1 = 0,55 \cdot 10^{-6}$ amp.
	$t_0 = - 80^{\circ} \dots\dots$	$i_0 = 0,053 \cdot 10^{-6}$ »

On en déduit pour coefficient moyen de variation du courant avec la température

$$\alpha = \frac{i_1 - i_0}{i_1(t_1 - t_0)}$$

les valeurs respectives :

$$\alpha = 0,0088 \text{ sous } 264 \text{ volts,}$$

$$\alpha = 0,00903 \text{ sous } 87 \text{ volts.}$$

d. J'ai trouvé en sens inverse les courants limites suivants :

Tension (volts).....	1144	880	616
Courant (10^{-6} ampère)..<	14,7	11,1	7,35
Température (degrés)...	17,5	16,5	15,5

La courbe des courants limites a la même allure que celle qui correspond au premier sens; les ordonnées sont seulement légèrement plus hautes.

49. CONCLUSIONS. — Le rapprochement des résultats obtenus avec ces deux échantillons d'ammoniac montre

combien le régime et les propriétés limites dépendent de l'état initial du liquide sur lequel portent les observations. A basse tension les courants limites sont notablement plus grand pour le premier échantillon que pour le second; l'inverse a lieu aux tensions supérieures à 800 volts. Il est par suite impossible d'admettre que l'un ou l'autre de ces échantillons soit rigoureusement pur : Les deux échantillons contenaient initialement des impuretés de nature différente et les résidus de conductibilité constatés dans les deux cas doivent leur être attribués. Il en résulte que si l'ammoniac possède une conductibilité propre, celle-ci doit être inférieure aux plus faibles conductibilités trouvées dans les mesures précédentes.

Pour le premier échantillon la conductance spécifique apparente limite est minima sous 1220 volts, et a pour valeur

$$\gamma = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ U. P. à } +15^{\circ}.$$

Celle du second échantillon, minima aux basses tensions, peut se déduire du courant limite $0,55 \cdot 10^{-6}$ ampère trouvé sous 87 volts : elle a pour valeur

$$\gamma = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ U. P. à } -20^{\circ}.$$

Enfin le nombre 0,00903 trouvé pour α sous 87 volts conduit à la valeur

$$\gamma = 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ U. P. à } -80^{\circ} \text{ sous } 87 \text{ volts.}$$

Cette valeur est environ 3000 fois plus faible que celle que Frenzel assigne à la conductance spécifique de l'ammoniac pur.

CHAPITRE VI.

**Acétone. Alcools méthylique et éthylique.
Acides cyanhydrique et iodhydrique ⁽¹⁾.**

50. INTRODUCTION. — Je vais exposer les résultats des essais que j'ai tentés sur ces liquides : les trois premiers apportent des renseignements utiles à la question qui nous occupe; je montrerai, d'autre part, les raisons qui m'ont empêché de mener à bonne fin les observations relatives aux deux derniers. Dans toutes ces mesures, les liquides étaient encore enfermés dans des récipients scellés; ceux-ci avaient la forme représentée sur la figure 9 (électrodes circulaires larges, parallèles et assez voisines), et les appareils de remplissage étaient toujours conçus comme ceux que j'ai déjà eu l'occasion de décrire à propos de SO^2 et de l'éther. Comme pour l'éther, les premières distillations des liquides organiques ci-dessus étaient effectuées en présence d'un déshydratant énergique approprié; du chlorure de calcium pour l'acétone, du calcium en limaille pour les deux alcools.

ACÉTONE.

51. HISTORIQUE. — Walden ⁽²⁾ trouve, au moyen de la méthode de Kohlrausch, pour de l'acétone purifiée par distillations :

$$\gamma = 2270 \cdot 10^{-10} \text{ U. P. à } 18^\circ.$$

Reich ⁽³⁾ (voir n° 9), soumettant ce liquide à un courant continu, trouve une conductance spécifique apparente décroissant régulièrement de

$$407 \cdot 10^{-10} \text{ U. P. à } 9,8 \cdot 10^{-10} \text{ U. P. (temp. ord.),}$$

⁽¹⁾ J. CARVALLO, *C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 1755.

⁽²⁾ WALDEN, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XLVI, 1903, p. 109.

⁽³⁾ REICH, *loc. cit.*

Le pouvoir ionisant de l'acétone est du même ordre de grandeur que celui de l'eau, comme le montrent les chiffres suivants :

Conductance spécifique moléculaire d'une solution :

$KI \frac{N}{100}$ dans l'acétone, d'après Lemme ⁽¹⁾ 115 U. P.

$KI \frac{N}{32}$ dans l'eau, d'après Ostwald 137 U. P.

Caractéristiques du récipient. — Verre de Thuringe. L'appareil comporte un récipient à électrodes et un récipient de réserve. Électrodes : diamètre, 15^{mm}; distance, 3^{mm}; $A = 0,0705$ U. P.

Produit employé. — Acétone pure du bisulfite Poulenc; avant son usage, ce liquide avait séjourné 15 jours sur du chlorure de calcium pur anhydre, dans un flacon bien bouché, et avait été rectifié une première fois sur une colonne Vigreux. Je n'ai observé qu'un seul échantillon.

RÉSULTATS ⁽²⁾. — A plusieurs reprises, dans le cours de ces observations, le liquide fut transvasé de l'ampoule à électrodes dans l'appareil de réserve et à nouveau distillé dans l'ampoule de mesure. Je numérotai ces divers distillats par leurs numéros d'ordre.

A. *Premier distillat.* — Tension appliquée, 88 volts. Température, 15° :

Époque	1 ^m .	2 ^m .	4 ^m .	6 ^m .	13 ^m .
I en 10 ⁻⁶ amp.....	0,28	0,20	0,17	0,16	0,15
γ en 10 ⁻¹⁰ U. P.....	2,2	1,6	1,36	1,28	1,2
Époque.....	29 ^m .	1 ^h 12 ^m .	3 ^h 27 ^m .	21,5.	
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	0,16	0,32	8,2	20	
γ en 10 ⁻¹⁰ U. P.....	1,28	2,56	66	160	

⁽¹⁾ LEMME, d'après WALDEN, *loc. cit.*

⁽²⁾ Comme pour les deux alcools, le courant ne produit encore ici ni dégagement gazeux, ni dépôt solide sur les électrodes.

A l'époque 2,5 jours, le courant est très sensiblement proportionnel à la tension.

B. *Deuxième distillat.* — Tension appliquée, 88 volts. Température, 13° :

Époque.....	1 ^m .	4 ^m .	8 ^m .	5 ^h 10 ^m .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	3,9	3,4	4,24	6,22
γ en 10 ⁻¹⁰ U. P.....	31	27	34	49,5
Époque.....	21 ^h 20 ^m .	52 ^h .	75 ^h .	96 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	9,33	20,8	26	28,2
γ en 10 ⁻¹⁰ U. P.....	74,8	166	208	226

C. Le liquide est abandonné sans courant pendant 3 jours et soumis à nouveau à l'action du courant continu.

Tension appliqué, 88 volts. Température, 13°. Nous trouvons :

Époque.....	1 ^m .	5 ^m .	9 ^m .	1 ^h 7 ^m .	15 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	110	81,5	71,2	40,8	30,4
γ en 10 ⁻¹⁰ U. P.....	882	653	570	327	244

Ces courants sont peu sensibles à l'action de la température.

52. CONCLUSIONS. — a. A part la très légère diminution qui se manifeste dans les treize premières minutes, la conductance spécifique du premier distillat s'accroît considérablement (dans le rapport $\frac{71}{1}$) et semble tendre vers une limite. Pour le deuxième distillat, dont la conductance spécifique initiale est notablement supérieure à celle du premier, la valeur limite est du même ordre de grandeur. Cet accroissement de conductibilité ne peut être dû qu'à la formation, dans les deux cas, de produits d'électrolyse : ces produits doivent être volatils et passer abondamment lors de la deuxième distillation. La série C montre même que ces produits prennent sous l'action

du courant une distribution certainement hétérogène, qui s'égalise en l'absence du courant, la conductance spécifique apparente étant naturellement plus forte en distribution homogène qu'en distribution hétérogène.

b. Faut-il attribuer l'origine de ces produits à une décomposition de l'acétone elle-même, ou à une transformation d'impuretés par réaction électrolytique secondaire? La comparaison de mes résultats avec ceux de Reich rend la deuxième hypothèse de beaucoup la plus vraisemblable.

Je trouve en effet pour le premier distillat :

Cond. spéc. initiale..... $2,2 \cdot 10^{-10}$ U. P.

Cond. spéc. limite moyenne..... $200 \cdot 10^{-10}$ U. P.

alors que $407 \cdot 10^{-10}$ et $9,8 \cdot 10^{-10}$ U. P. représentent les mêmes grandeurs dans l'expérience de Reich.

Or, il est impossible d'admettre une décomposition de l'acétone dans l'état initial de mon observation sans l'admettre également dans l'état final de celle de Reich : dans les deux cas, l'effet de cette décomposition devrait être le même, augmentation de la conductance spécifique apparente : l'hypothèse est en contradiction avec l'existence même de la limite $9,8 \cdot 10^{-10}$ de l'observation de Reich. Le liquide dont je suis parti, quoique notablement plus propre que celui de Reich, n'est donc vraisemblablement pas encore absolument pur, et cette manière de voir s'accorde avec la diminution de courant signalée dans les premières minutes de la série A. La conductance spécifique de l'acétone doit alors, si elle existe, être inférieure à la conductance spécifique apparente minima trouvée plus haut, c'est-à-dire inférieure à

$$1,2 \cdot 10^{-10} \text{ U. P. à } 15^\circ.$$

c. La comparaison précédente fait ressortir un fait important : pas plus que dans les exemples relatifs à SO_2 ,

NH_3 et $\text{C}^2\text{H}^5\text{OC}^2\text{H}^5$, l'épuration électrique appliquée à l'acétone n'est capable d'éliminer entièrement les impuretés de ce liquide. Enfin comme nous en avons fait une observation sur SO_2 , l'action du courant continu sur divers échantillons d'un même liquide peut conduire à une conductance spécifique apparente limite inférieure ou supérieure à la conductance spécifique apparente initiale, suivant la nature des impuretés contenues dans l'échantillon.

d. Le régime limite satisfait à la loi d'Ohm et ne correspond certainement pas, malgré cela, à l'état de pureté absolue.

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

53. HISTORIQUE. — Ayant effectué des mesures sur de l'alcool éthylique aussi pur que possible, Walden ⁽¹⁾ assigne à ce liquide la conductibilité suivante :

$$19,8 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 25^\circ,$$

$$14,9 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 0^\circ$$

et Wöllmer ⁽²⁾ :

$$6,6 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 18^\circ,$$

tous deux opérant par la méthode de Kohlrausch.

D'après Wöllmer la conductance spécifique moléculaire, pour une dilution infinie, d'un corps quelconque dissous dans l'alcool éthylique est 2,93 fois plus faible que la même grandeur relative à la solution aqueuse du même sel. Enfin ce liquide n'a jamais été, à ma connaissance, observé en courant continu.

Récipient. — Celui qui a servi à observer l'acétone.

⁽¹⁾ WALDEN, *loc. cit.*

⁽²⁾ WÖLLMER, *Wied. Ann.*, t. LII, 1894, p. 354.

Produit employé. — Alcool absolu Poulenc. Avant son usage, ce produit avait séjourné pendant un jour sur de la limaille de calcium et subi une première rectification sur une colonne Vigreux de 30^{cm} de long.

RÉSULTATS. — Comme pour l'acétone, j'ai observé deux distillats successifs extraits d'une même réserve.

A. *Premier distillat.* — Tension appliquée, 88 volts. Température, 17°₁ :

Époque.....	30 ^s .	2 ^m .	5 ^m .	14 ^h .	21 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	11,2	15	18,7	22,5	31,2
γ en 10 ⁻⁸ U.P.	0,9	1,2	1,5	1,8	2,5

B. *Deuxième distillat.* — Tension appliquée, 440 volts :

Époque.....	1 ^m .	20 ^m .	21 ^h .	22 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	164,5	159	184	220
γ en 10 ⁻⁸ U. P.....	2,64	2,54	2,95	3,52
Température (degrés).....	0	0	0	15,6

Époque.....	22 ^h 30 ^m .	23 ^h .	37 ^h .	4 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	190	220	203	228
γ en 10 ⁻⁸ U. P.....	3,04	3,52	3,25	3,65
Température (degrés).....	0	13,5	0	15,3

A l'époque 23 heures le courant est sensiblement proportionnel à la tension et augmente légèrement avec la température.

54. CONCLUSIONS. — Cet échantillon d'alcool ne subit pas d'épuration électrique et, bien au contraire, manifeste un accroissement de conductibilité sous l'action d'un courant continu. Comme dans le cas de l'acétone, l'hypothèse la plus simple consiste à attribuer cet accroisse-

ment à la formation, sous l'action du courant, de produits d'électrolyse solubles dans l'alcool: Ces produits résultent-ils de la décomposition de l'alcool lui-même ou de la transformation électrochimique de traces d'impuretés? Contrairement à ce qui s'est passé pour l'acétone, rien ne permet ici de décider entre ces deux hypothèses, mais il me semble probable qu'il s'agisse dans les deux cas de phénomènes très analogues et qu'on puisse appliquer à l'alcool, comme à l'acétone, la deuxième hypothèse.

Enfin la conductance spécifique apparente la plus faible que j'aie obtenue correspond à l'état initial et a pour valeur

$$\gamma = 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 17^{\circ},$$

notablement plus faible que les valeurs citées dans l'historique.

ALCOOL MÉTHYLIQUE.

§§. HISTORIQUE. — Les échantillons les plus purs qui aient été précédemment obtenus ont conduit aux conductibilités suivantes :

Walden ⁽¹⁾	$\gamma = 115 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 25^{\circ}$
Wöllmer ⁽²⁾	$\gamma = 100 \cdot 10^{-8} \text{ U. P. à } 18^{\circ}$

D'après Wöllmer, la conductance spécifique moléculaire, pour une dilution infinie d'un sel quelconque dissous dans l'alcool méthylique, est 2,25 fois plus faible que la même grandeur relative à la solution aqueuse du même sel. Enfin ce liquide n'a jamais été observé en courant continu.

Caractéristiques du récipient. — Une ampoule de réserve

⁽¹⁾ WALDEN, *loc. cit.*

⁽²⁾ WÖLLMER, *loc. cit.*

et une ampoule à électrodes; électrodes : diamètre, 15^{mm}; distance, 4^{mm}; $A = 0,151$ U. P.

Produit employé. — Alcool méthylique pur Poulenc; avant son usage, il avait séjourné un jour sur de la limaille de calcium et avait subi une première rectification sur colonne Vigreux de 30^{cm} de long.

RÉSULTATS. — A. *Premier distillat.* — Tension appliquée, 88 volts :

Époque.....	2 ^m .	45 ^m .	15 ^h .	21 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	450	492	450	470
Température (degrés).....	14,5	14,5	14,5	14,5
Époque.....	39 ^h .	42 ^h .	42 ^h 30 ^m .	5 ^h .
I en 10 ⁻⁶ ampère.....	480	470	470	472
Température (degrés).....	0	0	20	15

A l'époque 39 heures, le courant suit très sensiblement la loi d'Ohm.

B. *Deuxième distillat.* — Résultats semblables aux précédents; le courant est indépendant du temps et a pour valeur moyenne sous 88 volts :

$$I = 460.10^{-6} \text{ ampère.}$$

CONCLUSIONS. — A part de très légères oscillations dont je ne pourrais pas préciser la cause, le courant ne dépend pas du temps; il est peu sensible aux variations de température. Si l'on adopte la valeur moyenne $I = 460.10^{-6}$ ampère pour l'intensité sous 88 volts, il en résulte une conductance spécifique

$$\gamma = 80.10^{-8} \text{ U. P. (température ordinaire);}$$

cette valeur est assez voisine de celles que j'ai rappelées dans l'historique.

ACIDES CYANHIDRIQUE ET IODHYDRIQUE.

56. Les propriétés électrolytiques de ces deux liquides ont été étudiées respectivement par Centnerszwer ⁽¹⁾ et par Steele et Mac Intosh ⁽²⁾. Ils ont, surtout le premier, des pouvoirs ionisants élevés, comme le montrent les nombres suivants :

Conductance spécifique moléculaire d'une solution :

KI $\frac{N}{563}$ dans HCAz (Centnerszwer).....	274 U. P.
tétraméthylammonium $\frac{N}{11}$ dans HI (Steele et Mac Intosh).....	3,41.10 ⁻³ U. P.

Je m'étais proposé de les soumettre aux mêmes essais que ceux auxquels j'ai soumis les liquides précédents, mais je n'ai pas pu conduire les mesures à bonne fin à cause de certains faits qui s'opposent complètement à l'application de ma technique, et méritent par eux-mêmes d'être signalés.

Acide cyanhydrique. — Ce liquide ne se conserve pas dans des récipients de verre, lorsque la propreté de ceux-ci atteint le degré auquel je suis parvenu : en l'espace de quelques heures, le produit, rigoureusement incolore au moment où il vient d'être distillé, prend une teinte jaune qui augmente à la longue et, au bout de quelques jours, il se forme un précipité brun abondant d'acide polymérisé. Pour cette raison, il m'a été impossible d'étudier l'action prolongée d'un courant sur l'acide cyanhydrique, mais, en opérant rapidement, j'ai pu mesurer par la méthode de Kohlrausch la conductibilité d'un certain nombre de pro-

(1) CENTNERSZWER, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XXXIX, 1901, p. 221.

(2) STEELE et MAC INTOSH, *Zeits. f. phys. Chem.*, t. LV, 1906, p. 130.

duits incolores. La plus faible conductance spécifique que j'aie trouvée fut

$$\gamma = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ U. P. à } 0^{\circ}.$$

L'échantillon le plus pur qu'ait obtenu Centnerszwer donnait

$$\gamma = 52 \cdot 10^{-7} \text{ U. P. à } 0^{\circ}.$$

Acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique pur est impossible à conserver en contact avec du platine ou de l'or, les seuls métaux qui puissent servir à constituer des électrodes faciles à nettoyer énergiquement. Je suis parvenu, à préparer des échantillons de HI liquéfié *parfaitement incolore* ⁽¹⁾ et à en conserver dans cet état pendant plusieurs jours à l'obscurité, à condition qu'ils ne soient en contact qu'avec du verre très propre; mais lorsque le liquide entre en contact avec du platine ou de l'or, il se colore, instantanément dans le premier cas, moins vite dans le second, et ne tarde pas à devenir à peu près opaque. Ce fait, confirmé par des essais multiples, m'a étonné d'autant plus que MM. Steele et Mac Intosh ont effectué des mesures de conductibilité électrique de HI liquide pur et qu'ils ne signalent pas ce fait (ils attribuent à HI une conductance spécifique égale à $0,2 \cdot 10^{-6}$ U. P.); ils ont dû pourtant nécessairement employer des électrodes de platine!

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

57. La question de savoir si l'épuration électrique d'un liquide peut conduire à l'état de pureté absolue, et si les régimes de conductibilité limite que nous avons

(1) Deux rectifications fractionnées effectuées avec des tubes à boules suffisent à extraire un produit incolore, d'un produit initial coloré en rouge violet et presque opaque.

eu l'occasion de décrire ont un rapport quelconque avec la conductibilité propre des liquides correspondants, s'éclaire d'une façon remarquable si l'on rapproche les divers résultats que je viens d'exposer de ceux qu'ont obtenus M. Schröder sur l'éther et M. Jaffé sur les carbures saturés.

Il ressort de cette comparaison avec une certitude presque absolue que l'ordre de grandeur et l'allure des régimes limites sont réglés essentiellement par de petites quantités d'impuretés; que des solvants tels que l'anhydride sulfureux, l'ammoniac et l'éther, comme les carbures saturés, n'ont pas de conductibilité propre appréciable, et qu'enfin des solutions extrêmement diluées, dans un milieu inerte, peuvent donner naissance à des phénomènes électriques dont l'allure ressemble à celle de certains cas de conductibilité gazeuse ⁽¹⁾.

Je me bornerai à discuter ici spécialement les propriétés limites de l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, l'éther et les carbures saturés, laissant de côté les cas des deux alcools et de l'acétone. J'ai d'ailleurs déjà mis en évidence le rôle vraisemblable des impuretés dans ces trois derniers cas.

58. Les phénomènes que j'ai observés sur l'anhydride sulfureux dans l'obscurité et sur l'ammoniac ont évidemment la même origine que ceux qu'a signalés M. Schröder sur les deux échantillons d'éther préparés par lui. Ils ont les mêmes caractères extérieurs et, si on les compare aux effets du courant continu sur les liquides à très faible pouvoir ionisant (n° 6), on ne peut s'empêcher de reconnaître une parenté certaine et de leur attribuer des causes analogues. Pour l'anhydride sulfureux et l'ammoniac, il m'a

⁽¹⁾ Il me paraît intéressant de signaler que M. Dunoyer a trouvé récemment, en étudiant la conductibilité électrique des vapeurs de métaux alcalins, des lois de conductibilité assez voisines de celles que j'ai signalées dans ce travail.

été impossible d'abaisser la conductibilité au-dessous de valeurs voisines de 10^{-11} U. P. et d'en faire disparaître les anomalies, mais il en est tout autrement pour l'éther et les carbures saturés : je prépare de l'éther avec beaucoup plus de soin que ne l'a fait M. Schröder, la courbe des courants limites devient rectiligne en même temps que ses ordonnées diminuent énormément. M. Jaffé purifie des carbures saturés avec plus de soin que ne l'ont fait Quincke, Warburg, Schweidler, etc. : ses premiers efforts conduisent à un résultat identique à celui que j'ai obtenu sur l'éther. Mais il va plus loin : perfectionnant encore sa technique, il diminue les ordonnées des *droites* de courants limites au point de rendre ce phénomène résiduel assez petit pour permettre d'observer l'ionisation très faible due aux rayonnements parasites.

Les remarquables travaux de M. Jaffé démontrent que les carbures saturés n'ont pas de conductibilité propre appréciable ; bien que, dans mes recherches, la progression s'arrête au premier stade pour l'anhydride sulfureux et l'ammoniac, au deuxième stade pour l'éther, il me semble naturel d'appliquer la même conclusion à ces liquides. Il me semble naturel d'admettre la possibilité, en les plaçant dans des conditions opératoires appropriées, de poursuivre sur eux plus loin que je n'ai pu le faire, la progression réalisée par M. Jaffé sur l'hexane. On comprend d'ailleurs aisément que les difficultés, déjà grandes quand il s'agit de carbures saturés, s'accroissent notablement quand on passe à l'éther, puis à l'anhydride sulfureux et l'ammoniac : ces liquides ont, en effet, des pouvoirs ionisants de plus en plus élevés et des traces de matières étrangères doivent produire à quantités égales des accroissements de conductibilité incomparablement plus grands sur eux que sur les carbures saturés. Cette considération d'ailleurs fait comprendre pourquoi j'ai pu atteindre le deuxième stade avec

l'éther dont le pouvoir ionisant est moyen, alors que je ne l'ai pas obtenu avec l'anhydride sulfureux et l'ammoniac, dont les pouvoirs ionisants sont parmi les plus grands que l'on connaisse. Cette conclusion n'a évidemment que la valeur d'une hypothèse, séduisante il est vrai et très vraisemblable; dans tous les cas, s'il existe pour ces divers liquides une conductibilité propre, elle doit être notablement inférieure aux plus faibles conductances spécifiques apparentes obtenues dans les mesures précédentes.

59. Il n'est malheureusement pas possible de tirer une conclusion aussi nette de mes résultats relatifs à l'acétone et aux alcools méthylique et éthylique. Quoiqu'il en soit, il paraît vraisemblable que la majorité des liquides purs, même ceux dont le pouvoir ionisant est élevé, n'ont pas de conductibilité propre appréciable et il serait dangereux d'étendre sans précautions spéciales (*voir* n° 5) aux autres liquides la conception de Van't Hoff relative à l'eau pure.

La notion de la dissociation de l'eau pure ne résulte pas tant de mesures de conductibilité électrique que de considérations assez indirectes, et les meilleures déterminations de la constante de dissociation de l'eau pure sont fournies par des observations relatives à la neutralisation des acides et bases fortes, ou par des mesures de forces électromotrices de piles à électrodes d'hydrogène. On conçoit facilement que l'eau se distingue à ce point de vue des autres liquides si l'on songe à ses nombreuses anomalies. On admet aujourd'hui universellement que l'eau est une solution de plusieurs formes isomères d'un même corps les unes dans les autres. Quoi d'étonnant à ce qu'un tel mélange présente une conductibilité électrique différente de zéro et se distingue en cela d'un liquide où n'entre qu'une forme unique d'un même corps?

Jè pense donc avoir montré dans ce travail le danger que peut présenter la manière de faire d'un grand nombre d'auteurs, consistant à attribuer à un liquide pur la conductibilité minima observée sur lui; il est indispensable de faire dans chaque cas une étude spéciale analogue à celle qui a été faite pour l'eau et à laquelle restent attachés les noms de Van't Hoff, Kohlrausch et Arrhenius.

RÉSUMÉ.

60. Je résumerai les principaux résultats obtenus dans le cours de ce travail de la façon suivante :

1° La conductance apparente d'une colonne liquide purifiée avec beaucoup de soins varie presque toujours lorsqu'elle est traversée pendant assez longtemps par un courant continu. Cette variation peut consister en une augmentation ou une diminution, et cela pour un même liquide, suivant la façon dont il a été préparé.

J'ai cité en effet :

Toujours une diminution pour l'éther, les carbures saturés, l'ammoniac;

Une diminution ou une augmentation suivant les cas pour l'anhydride sulfureux et l'acétone;

Une augmentation pour l'alcool éthylique;

Un effet nul pour l'alcool méthylique.

2° Ces changements de conductibilité doivent être attribués à des transports ou des transformations électrochimiques.

3° Le courant électrique prolongé ne peut pas, en général, éliminer totalement par électrolyse les impuretés d'un liquide, comme il le ferait pour les ions contenus dans un gaz soumis à un champ électrique. Toutefois, certaines impuretés, par exemple les produits de la réaction $3\text{SO}^3 = \text{S} + 2\text{SO}^2$ dans SO^2 , peuvent être éliminées

complètement par épuration électrique. Mais, dans ce cas, il faut que le champ électrique épurateur dépasse une certaine limite au-dessous de laquelle l'épuration n'est pas complète. Ce champ critique semble être voisin de 1000 volts : cm dans le cas particulier ci-dessus.

4° Les régimes limites, pour un même liquide, dépendent essentiellement de la façon dont le liquide a été préparé et les conductances spécifiques apparentes limites sont d'autant plus faibles qu'il s'agit d'un liquide dont le pouvoir ionisant est plus faible.

5° Si l'épuration électrique n'est pas complète, c'est qu'il s'établit un équilibre entre l'entraînement électrique des impuretés et les phénomènes de diffusion et de convection. Chaque équilibre est déterminé par la tension appliquée entre électrodes et se manifeste extérieurement par un courant limite indépendant du temps.

6° Contrairement à ce que pensait Warburg, le fait que la conductance spécifique apparente limite d'un liquide est indépendante du champ ne constitue pas un criterium de pureté parfaite. Ce fait peut s'observer en effet sur des liquides certainement impurs : carbures saturés, éther, acétone.

7° Les régimes limites fournis par l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, l'éther et les carbures saturés présentent des caractères très semblables : courants partiellement indépendants du champ, phénomènes disruptifs. Ces phénomènes, compliqués et difficiles à interpréter, rappellent, à beaucoup de points de vue, ceux qui se rencontrent dans l'étude de la conductibilité électrique des gaz. Ils apportent une confirmation nouvelle à la conception moderne des solutions, d'après laquelle on admet qu'un corps en solution se comporte à beaucoup de points de vue comme un gaz.

8° Les caractères communs des régimes limites rela-

tifs à l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, l'éther et les carbures saturés, font penser que les trois premiers liquides n'ont, comme les derniers, aucune conductibilité propre appréciable.

9° Malgré cela, et probablement à cause des pouvoirs ionisants élevés de ces liquides, il m'a été impossible de réduire leur conductibilité au-dessous des valeurs respectives suivantes :

Cond. spéc. app.
minima (J. Carvallo)
en U. P.

Cond. spéc. app.
minima (auteurs divers)
en U. P.

Anhydride sulfureux.

$1,8 \cdot 10^{-11}$ sous 5870 v : cm à $+15^{\circ}$ $9,5 \cdot 10^{-8}$ à 0° (Walden)

Ammoniaque.

$3,8 \cdot 10^{-10}$ sous 6100 v : cm à $+15^{\circ}$
 $4,9 \cdot 10^{-11}$ sous 435 v : cm à -80° $1,33 \cdot 10^{-7}$ à -79° (Frenzel)

Éther éthylique.

$7,6 \cdot 10^{-16}$ sous champ quelc. à $+16^{\circ}$ $1,47 \cdot 10^{-12}$ (temp. ord.) ⁽¹⁾
 $2,4 \cdot 10^{-13}$ (temp. ord.) (Schröder) ⁽²⁾

10° Il m'est impossible de nier ou affirmer l'existence d'une conductibilité propre de l'acétone, de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique. Toutefois on peut affirmer que, si elle existe, cette grandeur est inférieure aux valeurs suivantes :

	Conductance spécifique propre inférieure en U. P.	Valeur antérieurement attribuée à la conductance spécifique propre de ces liquides en U. P.
Acétone.....	$1,2 \cdot 10^{-10}$ à 15°	$9,8 \cdot 10^{-10}$ (Reich) ⁽³⁾
Alcool éthylique...	$0,9 \cdot 10^{-8}$ à 17°	$6,6 \cdot 10^{-8}$ à 18° (Wöllmer)
Alcool méthylique..	$8,0 \cdot 10^{-7}$ à $0^{\circ}-20^{\circ}$	$10,0 \cdot 10^{-7}$ à 18° (Wöllmer)
Acide cyanhydrique.	$1,1 \cdot 10^{-7}$ à 0°	$52 \cdot 10^{-7}$ à 0° (Centnerszwer)

⁽¹⁾ Champ très faible.

⁽²⁾ 5730 volts : cm.

⁽³⁾ Température ordinaire.

11° L'anhydride sulfureux, à l'état liquide comme à l'état gazeux, se décompose sous l'action de la lumière suivant la réaction



La lumière agit par ses radiations ultraviolettes et les produits de cette réaction, restant en solution dans l'excès de SO^2 , augmentent la conductibilité du liquide; celle-ci peut devenir, à la suite d'une longue exposition à la lumière du jour, de l'ordre de 10^{-6} U. P. à la température ordinaire.

12° Il est impossible, même en faisant subir à SO^2 un grand nombre de distillations simples fractionnées dans le vide, de le débarrasser complètement du SO^3 qui l'accompagne toujours et ce procédé d'épuration ne permet pas de faire descendre γ au-dessous de 10^{-7} U. P. environ. On ne peut éliminer complètement l'impureté en question que par une série de rectifications dans le vide et dans l'obscurité, ou par épuration électrique. Le produit le plus pur obtenu dans ce travail par des procédés non électriques possédait une conductance spécifique, mesurée en courant alternatif, égale à 5.10^{-9} U. P. à la température ordinaire.

13° Les solutions de S et SO^3 dans SO^2 liquide présentent des propriétés photoélectriques qui ne peuvent pas être expliquées par une réaction chimique connue et dont je n'ai pas pu donner d'interprétation. La sensibilité photoélectrique de ces solutions ne se manifeste que si le liquide est traversé depuis assez longtemps par un courant continu, et disparaît presque aussitôt après l'interruption de ce courant. La conductibilité diminue très rapidement chaque fois que l'intensité lumineuse reçue par le liquide augmente, augmente un peu moins vite chaque fois que celle-ci diminue. Le phénomène est dû à une action de la lumière dans la masse même du liquide et les radiations ultraviolettes sont seules

140 J. CARVALLO:

à intervenir. J'ai indiqué quelques règles qui montrent comment varie la sensibilité photoélectrique du liquide avec les conditions dans lesquelles il se trouve.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 septembre 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 septembre 1913.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

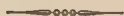


TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. — Historique.....	5
— II. — Épuration électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié. Expériences préliminaires.....	23
— III. — Action de la lumière sur la conductibilité élec- trique de l'anhydride sulfureux liquéfié.....	56
— IV. — Épuration électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié. Expériences définitives.....	80
— V. — Éther éthylique et ammoniac liquide.....	99
— VI. — Acétone. Alcools méthylique et éthylique. Acides cyanhydrique et iodhydrique.....	123
Conclusions générales.....	132
Résumé.....	136

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Propriétés physico-chimiques des solutions salines dans
l'anhydride sulfureux liquéfié.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 septembre 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 septembre 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

53085 Quai des Grands-Augustins, 55.
